

311 13

**STRUKTUREN UND MAGNETISCHE
EIGENSCHAFTEN VON
TERNÄREN ARSENIDEN**

Martin Pfisterer

1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

STRUKTUREN UND MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN

VON

TERNÄREN ARSENIDEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Martin Pfisterer

aus

Altomünster

München 1980

1. Berichterstatter: Professor Dr. G. Nagorsen

2. Berichterstatter: Professor Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.1980



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1976 bis Oktober 1980 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Arbeit entstand unter Anleitung von Professor Dr. Günter Nagorsen. Ich bedanke mich bei ihm herzlich für seine stete Hilfsbereitschaft und für das angenehme Arbeitsklima.

Weiter bin ich zu Dank verpflichtet:

Herrn Dr. Kurt Hartl für die Benutzung der Guinier-Kammer und des Hochfrequenz-Generators,

Herrn Dr. H.O. Becker für seine geduldige Beratung bei allen EDV-Fragen,

Herrn Abart für die Durchführung der Messungen an der Faraday-Waage,

Herrn Täubert für seine Unterstützung beim Aufbau der Leitfähigkeitsapparatur,

allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Nagorsen, Weiß und Nickl, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Methoden zur Darstellung der ternären Arsenide	6
II.1 Versuchsanordnungen zur Präparation	7
II.1.1 Umsetzung in druckfesten Gefäßen	7
II.1.2 Umsetzung in offenen Systemen	8
III. Röntgenographische Methoden	12
III.1 Pulvermethoden	12
III.2 Einkristallmethoden	13
III.3 Intensitätsmessungen	13
III.4 Dichtebestimmungen	13
III.5 Rechner und Programme	14
IV. Beschreibung der dargestellten Verbindungen	
IV.1 Ausgangsverbindungen	
IV.1.1 Erdalkaliarsenide	15
IV.1.2 Übergangsmetallarsenide	15
IV.2 Ternäre Phasen	
IV.2.1 Ternäre Arsenide mit Eisen	16
IV.2.2 Das System Barium-Vanadin-Arsen	22
IV.2.3 Ternäre Arsenide mit Chrom	22
IV.2.4 Ternäre Arsenide mit Mangan	25
IV.2.5 Ternäre Arsenide mit Kobalt	26
IV.2.6 Ternäre Arsenide mit Nickel	28
IV.2.7 Ternäre Arsenide mit Kupfer	32
IV.2.8 BaZn_2As_2	42
IV.2.9 Magnesium-Nickel-Pnictide	44
IV.3 Einlagerungs- und Austauschversuche	44
IV.4 Zusammenfassung und Diskussion	46

V.	Magnetische Messungen	
V.1	Problemstellung	57
V.2	Magnetische Grundgleichungen	58
V.3	Maßsystem und magnetische Einheiten	59
V.4.1	Diamagnetismus	60
V.4.2	Paramagnetismus	62
V.4.3	Kooperativer Magnetismus	63
V.5	Magnetwaage nach Gouy	67
V.6	Eichung der Magnetwaage	70
V.7	Korrektur bei Verunreinigungen mit feldabhängigem Magnetismus	74
V.8	Versuche zur Verbesserung der Korrektur des Ferromagnetismus	77
V.8.1	Messungen mit verkürzter Probenlänge	79
V.8.2	Kompensationsmethode	79
V.9	Untersuchungsergebnisse	
V.9.1	Verbindungen mit temperaturunabhängigem Magnetismus	82
V.9.2	Verbindungen mit Curie-Weiss-(ähnlichem-)Verhalten	86
V.9.3	Phasen mit magnetischen Umwandlungspunkten ...	91
V.10	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	107
VI.	Leitfähigkeitsmessungen	
VI.1	Problemstellung	113
VI.2	Theoretische Grundlagen	114
VI.2.1	Metalle	115
VI.2.2	Halbmetalle	115
VI.2.3	Halbleiter	116
VI.2.4	Isolatoren	117
VI.3	Meßprinzip und Apparatur	
VI.3.1	Meßprinzip	117
VI.3.2	Apparatur	118

VI.3.3	Temperaturregelung	120
VI.3.4	Überprüfung des Meßkopfes	121
VI.3.5	Probenaufbereitung	121
VI.4	Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen	122
VI.5	Zusammenfassung und Diskussion	126
VII.	Zusammenfassung	127
VIII.	Anhang: Röntgenographische Tabellen	131
IX.	Literaturverzeichnis	152

I. Einleitung und Problemstellung

Die intermetallischen Phasen können auf Grund ihrer Bindungsverhältnisse in verschiedene Gruppen eingeteilt werden, wie die Hume-Rothery-, die Iaves-, die Zintl-, oder die Nickelarsenidphasen. Unter diesen Typen zeichnen sich die Zintl-Phasen durch eine besondere Vielfalt von Bauprinzipien und möglichen Strukturen aus. Eine Verbindung des Zintl-Typs besteht aus zwei Komponenten, nämlich einem elektropositiven und einem elektronegativen Hauptgruppenmetall. Infolge der großen Elektronegativitätsdifferenz der beiden Partner postuliert Zintl einen Elektronenübergang vom elektropositiven zum elektronegativen Element, also einen Zustand zwischen metallischer und Ionenbindung. Tatsächlich gelang es Zintl, ionische Baueinheiten in solchen Legierungen auf elektrochemischem Wege nachzuweisen. Dieses Konzept wurde von Klemm und Busmann dahingehend erweitert, daß sich anionische Verbände des Halbmetalls bilden, deren Aufbau nach dem Isosterieprinzip vorhergesagt werden kann. Zwischen diese strukturbestimmenden Bausteine sollen dann die Metallrümpfe (in nicht näher beschriebener Weise) eingelagert werden.

Die Anwendbarkeit des Zintl-Klemm-Busmann-Konzepts auf binäre intermetallische Phasen war Gegenstand vieler Untersuchungen z.B. von Schäfer und Jeitschko (1,2). Ziel meiner Arbeit sollte es sein, zu untersuchen, ob und wieweit dieses Modell seine Gültigkeit für ternäre Phasen behält, wenn die dritte Komponente in ihrer Elektronegativität zwischen zwei Partnern des ursprünglichen Zintl-Typs steht. Ausgangspunkt dafür waren die Arbeiten von A. Hütz (3) und B. Better (4) in unserem Arbeitskreis. Sie fanden bei der Darstellung von binären Erdalkaliarseniden in Druckgefäßen aus Eisen offensichtlich eisenhaltige Verbindungen. Die Analyse des von Better hergestellten Strontiumarsenids mit Eisen ergab ein Verhältnis Sr:Fe:As von ungefähr 1:2:2. Die Röntgendaten er-

gaben eine tetragonale Zelle der Symmetrie $I 4/m$ mit $a = 3,92 \text{ \AA}$ und $c = 12,4 \text{ \AA}$. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde ein atomarer Aufbau postuliert, der dem ThCr_2Si_2 -Typ entspricht. In dieser Struktur waren bereits Verbindungen von Erdalkalielelementen und Silicium bzw. Germanium sowie mehreren Übergangsmetallen bekannt (6,7). Da ich im Verlauf meiner Arbeit hauptsächlich Phasen des ThCr_2Si_2 -Typs erhielt, soll diese Struktur am Beispiel des BaMn_2As_2 , wie es von H. Schäfer 1978 (8) veröffentlicht wurde, ausführlich beschrieben werden.

BaMn_2As_2 kristallisiert in der Raumgruppe $I4/mmm$. Die a -Achse ist $4,15 \text{ \AA}$, die c -Achse $13,47 \text{ \AA}$ lang. Die röntgenographische Dichte beträgt $5,67 \text{ g/cm}^3$, die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle infolgedessen 2. Die Punktlagenbesetzung ist folgende: 2 Barium auf $2a (0,0,0)$, 4 Mangan auf $4d (0,1/2,1/4)$, 4 Arsen auf $4e (0,0,z)$ mit $z = 0,361$. Das ergibt, wie Abb. I.1 zeigt, eine Anordnung der einzelnen Atomsorten in Schichten und zwar mit der Abfolge Ba/As/Mn/As/Ba. Ein Barium ist dabei von einem quadratischen Prisma aus acht Arsenatomen umgeben. Arsen hat die Koordinationszahl neun. Das Koordinationspolyeder hat die Form eines "mono-capped" quadratischen Antiprismas, das von vier Mangan, vier Barium und einem Arsen gebildet wird. Die Manganatome sitzen im Mittelpunkt von Tetraedern aus Arsen. Diese Tetraeder sind über gemeinsame Kanten zu unendlichen Schichten verknüpft, die es in Abb. I.2 unter Weglassen der Erdalkaliatome gezeigt ist. Zwischen diese Schichten sind dann die Bariumatome eingelagert. Man sieht an der Punktlagenbesetzung, daß von einer Änderung des z -Parameters vor allem die As-As-Bindungsabstände betroffen wären, da die beiden Arsenatome auf der c -Achse gegenläufig verschoben würden. Gerade diese Abstände sind ja für die Zintlische Betrachtungsweise von Interesse. Bei diesem Strukturtyp gibt es zwei mögliche Anordnungen für die elektronegative Komponente. Entweder findet man isolierte Atome wie im BaMn_2As_2 oder Hanteln wie bei einigen Phosphiden und vielen ternären Siliciden und Germaniden (6, 9).

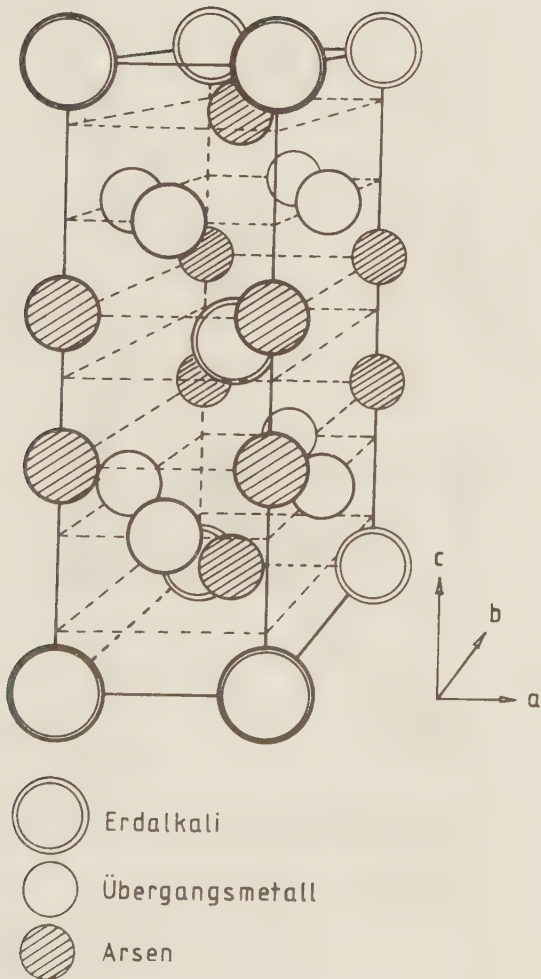


Abb. I.1: Elementarzelle der ThCr_2Si_2 -Struktur

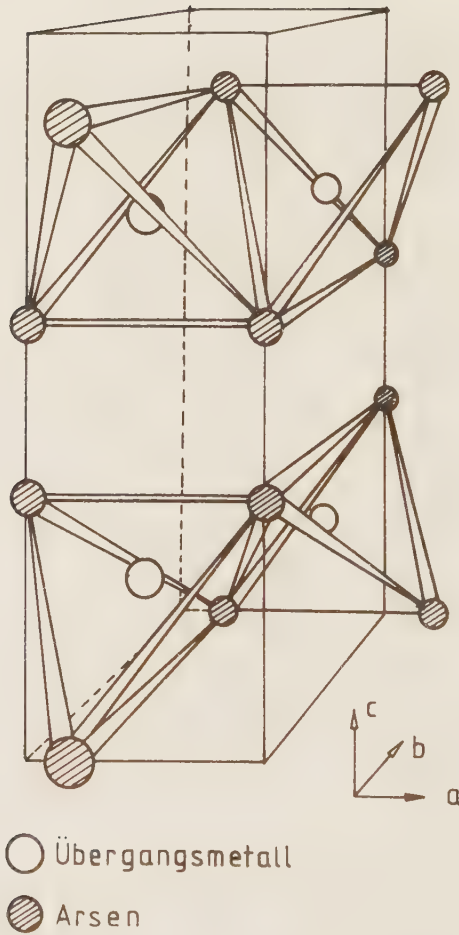
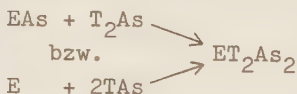


Abb. I.2: Kantenverknüpfte Tetraederschichten in der ThCr_2Si_2 -Struktur

In meiner Arbeit wollte ich versuchen, auf dieser Basis eine isotype Reihe von ternären Arseniden mit Metallen der ersten Übergangsperiode darzustellen, wobei die Ausgangsstöchiometrie durch den vermuteten Aufbau festgelegt war. Da weder Phasendiagramme noch andere Angaben zur Präparation in der Literatur zu finden waren, mußten zuerst die experimentellen Bedingungen geklärt werden, um möglichst homogene bzw. kristalline Produkte zu erhalten. Mittels Röntgenstrukturanalyse sollten Atomabstände und Bindungswinkel aufgeklärt werden. Mit Messungen des Magnetismus und der Leitfähigkeit wollte ich Aussagen über die elektronischen Zustände in den ternären Phasen erhalten. Zusätzlich sollten natürlich auch zu erwartende Verbindungen anderer Zusammensetzung und Struktur untersucht werden.

II. Methoden zur Darstellung der ternären Arsenide

Für die Präparation der gesuchten Phasen standen bei der Wahl der Ausgangsverbindungen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Nach B. Better (4) und A. Hütz (3) bildeten sich die eisenhaltigen Verbindungen bei der Umsetzung von Arsen und Erdalkalimetallen in Korundtiegeln, die in Eisenbomben eingeschweißt waren. Es lag daher nahe, die Synthese aus den Elementen zu versuchen. Da jedoch die Erdalkalimetalle mit Arsen unter heftiger Wärmeentwicklung reagieren, bestand die Gefahr, daß der Temperaturverlauf der Umsetzungen unkontrollierbar sein würde. Deshalb wurden als Ausgangsverbindungen die Erdalkaliarsenide EAs verwendet. Die Übergangsmetalle wurden ebenfalls in Form von Arseniden T_2As zugegeben. Diese binären Phasen haben gegenüber den Elementen den Vorteil niedrigerer Schmelzpunkte und sind in der Literatur fast ausnahmslos sehr genau beschrieben (10). Eine zweite Möglichkeit war, die Übergangsmetallarsenide in geschmolzenem Erdalkalimetall zu lösen. Gegenüber der ersten Methode hat man dabei den Vorteil, daß man den Umgang mit den sehr hydrolyseempfindlichen Erdalkaliarseniden (3,11) vermeidet. Allerdings verhalten sich flüssige Erdalkalimetalle gegenüber den meisten Tiegelmaterialien sehr aggressiv. Es ergaben sich folgende Reaktionsgleichungen:



Die Ausgangsverbindungen wurden dabei aus den Elementen hergestellt. Das verwendete Arsen stammte von den Firmen Merck (99,0 %) und Preussag AG (99,995 %). Die Reinigung erfolgte teils durch Sublimation bei Normaldruck und 910 K im Quarzrohr unter trockenem Argon, teils durch Erhitzen

im Hochvakuum (10^{-4} mbar) auf 470 K, wobei das an der Oberfläche entstandene Arsentrioxid absublimierte. Die Erdalkalimetalle der Firma Fluka mit Reinheitsangaben zwischen 99,00 % und 99,5 % wurden ohne weitere Aufbereitung eingesetzt, ebenso wie die Übergangsmetalle, die ich aus verschiedenen Quellen bezog; ihr Reinheitsgrad lag zwischen 98,5 % und 99,99 %.

II.1 Versuchsanordnungen zur Präparation

B. Better (4) gibt für die Bildung einer ternären Sr,Fe,As-Verbindung eine Reaktionstemperatur von 1300 K an. Aus mehreren Gründen schien es auch mir angebracht, bei relativ hohen Temperaturen zu arbeiten, d.h. in Schmelzen. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten in der flüssigen Phase größer sind als bei Festkörperreaktionen, sollten die für eine vollständige Umsetzung der Edukte erforderlichen Zeiten wesentlich herabgesetzt werden. Außerdem bestanden bessere Aussichten, aus Schmelzen verwertbare Einkristalle zu erhalten. Aus den Angaben für die Schmelzpunkte der Erdalkalimetalle bzw. der Übergangsmetallarsenide (10) ergaben sich minimale Reaktionstemperaturen von 1000 bis 1350 K.

II.1.1 Umsetzung in druckfesten Gefäßen

Da die verwendeten Ausgangsverbindungen, vor allem die Erdalkaliarsenide, bei den erforderlichen Temperaturen schon einen sehr hohen Arsendampfdruck aufweisen (11), empfahl sich zur Wahrung der Stöchiometrie eine Reaktion in druckfesten Gefäßen, um ein Absublimieren des Arsens zu verhindern. Die Verwendung von Metalltiegeln, z.B. Tantal, verbot sich, da die in Frage kommenden Übergangselemente damit Legierungen bilden (10). Deshalb entschied ich mich für Korundtiegel, die in dem angegebenen Temperaturbereich von den Erdalkalielelementen kaum angegriffen werden sollten.

Da sich die bei B. Better beschriebene ternäre Verbindung offensichtlich über die Gasphase gebildet hatte, schieden Eisen bzw. Stähle als Mantelwerkstoff ebenfalls aus. Für Tantal, Molybdän und Wolfram fehlten uns die Bearbeitungs-

möglichkeiten. Also blieb als einziges gut zu bearbeitendes und unter den Reaktionsbedingungen noch stabiles Material Quarz.

Die Quarzampullen wurden evakuiert und mit Argon gefüllt, das - wie bei allen anderen Versuchen - mit Oxisorb-Patronen der Firma Messer-Griesheim gereinigt worden war. Anschließend wurden die Edukte eingefüllt. Dann wurden die Ampullen mehrmals evakuiert und mit Argon gefüllt. Schließlich wurde unter Rotationspumpenvakuum (0,5 mbar) abgeschmolzen. Die verschlossenen Gefäße wurden in Asbestpappe verpackt und in Rohröfen bzw. Kammeröfen der Firma Heraeus, beide mit Widerstandsheizung, erhitzt. Die Temperaturregelung erfolgte in den Rohröfen über ein Platin/Platin-Rhodium-Thermoelement und einen Thyristor-Regler, in den Kammeröfen über ein keramisches Ausdehnungselement und einen Quecksilbergasdruckschalter.

II.1.2 Umsetzung in offenen Systemen

Die beschriebene Versuchsanordnung war allerdings nur für Temperaturen bis 1400 K verwendbar. Zum einen begannen in diesem Bereich die Korundtiegel mit dem Substrat zu reagieren, zum anderen liegt auch der Erweichungspunkt von Quarz je nach Reinheit zwischen 1400 und 1600 K. Außerdem sind auch die Kanthal-Heizwicklungen bei 1400 K an der Grenze ihrer Belastbarkeit. Ich wollte mir aber die Möglichkeit schaffen, auch - falls erforderlich - bei höheren Temperaturen zu arbeiten. Dabei mußte ich dann allerdings aus den oben beschriebenen Gründen auf die Benutzung von geschlossenen Gefäßen verzichten, was nicht unbedenklich war, da sowohl die Erdalkalimetalle als auch vor allem das Arsen in diesem Temperaturbereich schon sehr hohe Dampfdrücke aufweisen.

Eine mögliche Versuchsanordnung, die ähnlich schon von A. Hütz (3) verwendet wurde, zeigt Abb. II.1. Ein Bornitridtiegel wurde mit den Ausgangsverbindungen gefüllt und anschließend in ein gasdichtes Rohr aus Mullit oder einer ähnlichen Keramik gestellt, das zum Ausgleich von Druckschwan-

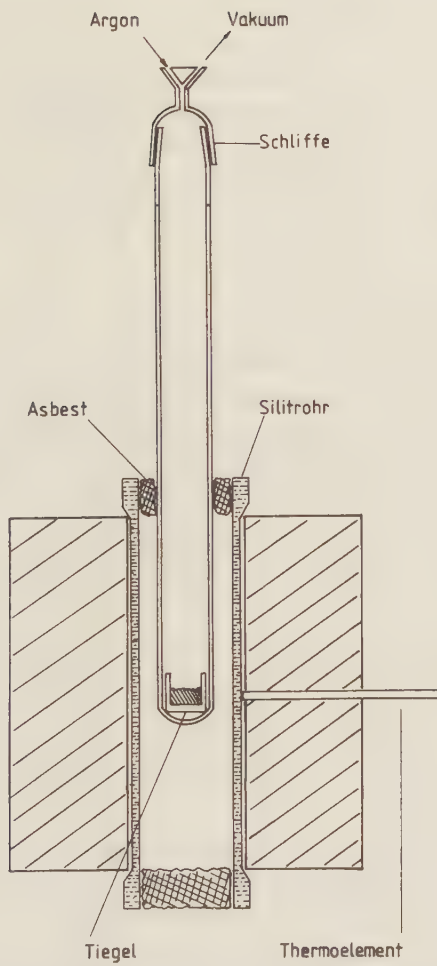


Abb. II.1: Versuchsanordnung im Silitrohrfurn

kungen mit einem Gummiballon verbunden war. Nach mehrmaligem Evakuieren und Beschicken mit Argon wurde das Gefäß in einen senkrecht stehenden Rohrofen geschoben und erhitzt. Die Heizung erfolgte durch ein Siliciumcarbidrohr, die Temperaturkontrolle wieder mit Platin/Platin-Rhodium-Thermoelementen. Geregelt wurde die Temperatur von Hand über einen Transformator bzw. wieder über eine Tyristorschaltung. Mit einem Versuchsaufbau dieser Art konnten Temperaturen bis 1800 K erreicht werden, d.h. bis zur maximalen Belastbarkeit der Heizrohre.

Zur Erzielung noch höherer Temperaturen bis 2100 K bediente ich mich des in Abb. II.2 gezeigten Induktionsofens. Der obere Teil der Aparatur besteht aus Quarz, der untere aus Duran. Die Schliffdurchführung gestattet eine Höhenveränderung des Präparats auch während der Heizphase. Durch den Einbau zweier Schlauchkupplungen und des Kugelschliffs als unterem Ofenabschluß wird der Druck auf die sonst stark bruchgefährdete Schliffdurchführung gemindert und außerdem eine genaue Zentrierung des Tiegels innerhalb der Induktionsspule ermöglicht. Nach erfolglosen Versuchen mit einem Tantaltiegel als kombiniertem Heiz- und Reaktionsgefäß wählte ich schließlich Siliciumnitrid als Tiegelmateriale, da es auch bei hohen Temperaturen gegen metallische und alkalische Schmelzen beständig ist (12). Als Heizmantel diente ein mit einem Deckel verschlossener Graphittiegel.

Schwierigkeiten bereitete bei dieser Versuchsanordnung die Temperaturmessung. Zu Beginn des Aufheizens sublimierte nämlich regelmäßig etwas Arsen ab und schlug sich innen auf der Quarzhaube nieder. Infolgedessen mußte ich mit einer Verfälschung der Ergebnisse einer pyrometrischen Messung rechnen. Deshalb wurde zuerst der leere Ofen mit dem Pyrometer geeicht. Die Ergebnisse dieser Eichung wurden an Hand der Schmelzpunkte einiger sehr reiner Metalle überprüft, wobei die Abweichung ± 20 K betrug.

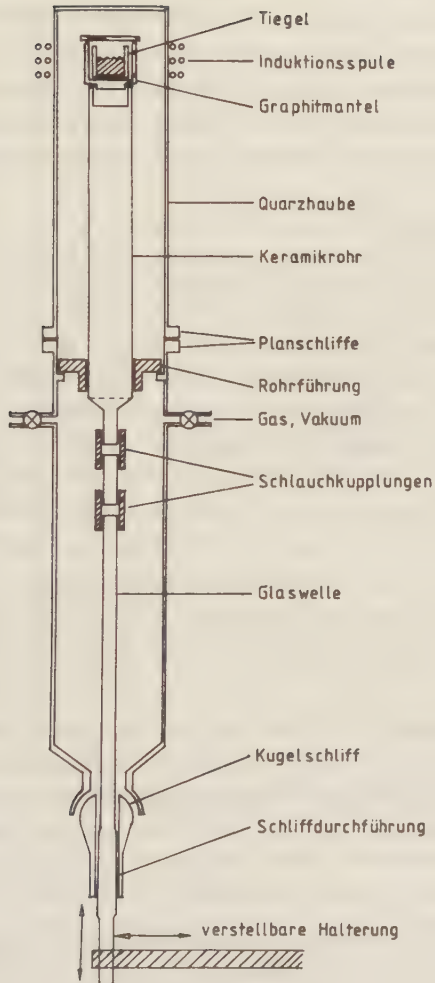


Abb. II.2: Versuchsanordnung mit Induktionsheizung

III. Röntgenographische Methoden

Die Untersuchung der von mir dargestellten Präparate erfolgte in der Hauptsache röntgenographisch mit Pulvermethoden. Von einigen Verbindungen wurden auch Einkristallaufnahmen angefertigt. Die Vermessung an einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Firma Siemens blieb wegen der mangelnden Qualität meiner Kristalle mit einer Ausnahme ohne Erfolg.

III.1 Pulvermethoden

Von fast allen Ansätzen wurden Pulveraufnahmen nach der Debye-Scherrer-Methode gemacht. Dabei wurden die Proben ebenso wie für die Guinieraufnahmen unter wenig trockenem Paraffinöl verrieben. Der entstandene Brei wurde mit unten geöffneten Markröhrchen aufgesaugt, die Markröhrchen anschließend abgeschmolzen. Je nachdem, welches Übergangselement in dem Ansatz vertreten war, wurde Cu-, Co-, Fe- oder Cr-K α -Strahlung angewendet. Da die meisten der ternären Phasen in einem Strukturtyp kristallisieren, der eine sehr charakteristische Intensitätsabfolge der Linien erzeugt, stieß die Indizierung der Diagramme trotz der beigemengten Verunreinigungen in diesen Fällen nur auf wenig Schwierigkeiten.

Für die Bestimmung der Gitterkonstanten sowie für die Intensitätsmessungen arbeitete ich mit Filmaufnahmen einer Guinier-Kamera. Als Eichsubstanz wurde dabei Silicium-Pulver benutzt. Wegen des Linienreichtums vieler Verbindungen verwendete ich meistens einen externen Standard. Als Strahlung stand nur Cu-K α_1 zur Verfügung.

Da ich mit Cu-Strahlung wegen der Röntgenfluoreszenz vor allem von den Co- und Fe-Phasen nur schlechte Guinier-Filme erhielt, wurden zusätzlich mit Co-K α -Strahlung Aufnahmen an einem Pulverdiffraktometer der Firma Philips gemacht. Als Eichsubstanz wurde dabei α -Quarz verwendet.

Guinier- und Diffraktometermethode stimmten dabei im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen überein.

III.2 Einkristallmethoden

Aus einigen Ansätzen wurden Einkristalle ausgelesen und näher untersucht. Es wurde eine Präzessionskammer der Firma Stoe und Weißenbergkammer der Firma Huber verwendet. Die Kristalle wurden in Markröhrchen geschoben, die vorher konisch ausgezogen und mit Trimethylchlorsilan hydrophobiert worden waren. Die Fixierung erfolgte mit einem Glasfaden, der nach dem Einklemmen des Kristalls festgeklebt wurde. Anschließend wurde das Markröhrchen luftdicht abgeschmolzen.

Da es sich nicht um ausgebildete Einkristalle handelte, sondern nur um Bruchstücke, die zudem nur eine Größe von etwa 0,05 bis 0,1 mm hatten, war eine optische Justierung am Zweikreisgoniometer nicht möglich. Die Justierung mußte röntgenographisch erfolgen (13). Ich benutzte dazu vorzugsweise die Präzessionskammer, in einigen Fällen auch die Weißenbergkammer.

III.3 Intensitätsmessungen

Für die Festlegung des einen freien Lageparameters in der ThCr_2Si_2 -Struktur waren Intensitätsmessungen erforderlich. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß die untersuchten Einkristalle nicht geeignet waren, da sie immer Störungen längs der c-Achse aufwiesen, wurden zu diesem Zweck Guinier-Filme verwendet. Die Messungen wurden an einem photoelektrischen Densitometer erledigt.

III.4 Dichtebestimmungen

Die für eine genaue röntgenographische Charakterisierung erforderliche Dichtebestimmung konnte nur bei einigen der ternären Arsenide durchgeführt werden. Einerseits liegen die Dichten der intermetallischen Phasen so hoch, daß für die Schwebemethode keine (nicht wäßrigen) Flüssigkeiten ausreichender Dichte zur Verfügung standen. Die Anwendung der

Verdrängungsmethode andererseits schien nur bei einigermaßen reinen Präparaten sinnvoll.

III.5 Rechner und Programme

Die für die Auswertung der röntgenographischen Daten erforderlichen Rechnungen wurden sämtlich am Cyber A des Leibniz-Rechenzentrums durchgeführt. Für Vergleichsrechnungen von Einkristalldaten benutzte ich das Paket "Shelx-76". Die Festlegung der freien z-Parameter aus den Intensitäten der Guinier-Reflexe erfolgte mit "Sumtra". Dieses Programm ermöglicht die Ermittlung von R-Wert-Minima durch Variation der Lageparameter. Der R-Wert bezieht sich auf die allgemein übliche Definition. "Sumtra" ermöglicht allerdings keine Berücksichtigung der Debye-Wallerschen Temperaturfaktoren und keine Korrektur für anomale Dispersion. Für die eigentliche Parameterberechnung benutzte ich jeweils nur die mittelstarken Reflexe, soweit sie eindeutig der untersuchten Verbindung zuzuordnen waren. Den in Kapitel IV angegebenen R-Werten liegen dagegen alle Linien der entsprechenden ternären Phase zugrunde.

Die exakten Zelldaten wurden mit dem Programm "Pulver" bestimmt. Bei einigen Röntgendiagrammen, die für eine Auswertung von Hand zu komplex waren, wurde eine Indizierung mit "Visser" versucht. Dabei werden mit 20 (möglichst genau gemessenen) Basisreflexen mehrere Indizierungsvorschläge errechnet, von denen - nach kritischer Betrachtung - manchmal einer oder zwei zur Aufstellung der richtigen Zelle führt.

IV. Beschreibung der dargestellten Verbindungen

IV.1 Ausgangsverbindungen

IV.1.1 Erdalkaliarsenide

Die Erdalkaliarsenide wurden generell in verschlossenen und evakuierten Quarzampullen mit Tammanntiegeln hergestellt. Dazu waren jeweils äquimolare Mengen der Elemente eingewogen worden. Wegen der schon erwähnten heftigen exothermen Reaktion des Arsens mit den Erdalkalimetallen wurde die Temperatur langsam während eines Tages bis knapp unter den Reaktionspunkt gesteigert, der je nach Erdalkalielement zwischen 750 und 850 K liegt. Diese Temperatur wurde über Nacht beibehalten. Dann wurde noch ein bis zwei Tage auf 1300 K erhitzt. Nach dem Abkühlen des Ofens wurden die spröden Reguli mechanisch zerkleinert und sofort portionsweise in Ampullen eingeschmolzen. Auf eine röntgenographische Untersuchung wurde wegen der außerordentlichen Hydrolyseempfindlichkeit der 1:1-Erdalkaliarsenide (11) verzichtet.

IV.1.2 Übergangsmetallarsenide

Die Darstellung der Übergangsmetallarsenide erfolgte in verschlossenen und evakuierten Tammanntiegeln. Die Reaktionsbedingungen wurden gemäß den von Hansen (10) angegebenen Phasendiagrammen für binäre Verbindungen gewählt. Die erforderlichen Temperaturen lagen im allgemeinen zwischen 1200 und 1400 K. Dabei mußte wegen des hohen Arsendampfdrucks ein allzu schnelles Erhitzen vermieden werden. Es wurden jeweils die gewünschten stöchiometrischen Verhältnisse gesetzt, d.h. Übergangsmetall zu Arsen 2:1 bzw. 1:1. Da binäre Phasen dieser Zusammensetzung laut Hansen zum Teil nicht existieren, erhielt ich in diesen Fällen ein Gemisch von zwei oder mehr Verbindungen, das anschließend weiter verwendet

verwendet wurde. Das wurde auch durch einen Vergleich der angefertigten Debye-Scherrer-Aufnahmen mit den einschlägigen Karten aus dem ASTM-Index bestätigt. Die Übergangsmetallarsenide fielen als metallisch glänzende Reguli an. Sie zersetzten sich erst in halbkonzentrierten Säuren. Auch nach dem Verreiben waren sie an Luft über längere Zeit stabil, so daß sie ohne größere Probleme gehandhabt werden konnten.

IV.2 Ternäre Phasen

IV.2.1 Ternäre Arsenide mit Eisen

Die eisenhaltigen Phasen stellten infolge der Erfahrungen von Hütz (3) und Better (4) den Ausgangspunkt meiner Arbeiten dar.

Das System Calcium-Eisen-Arsen

Nachdem Hütz und Better über das Auftreten eisenhaltiger Ba- und Sr-Arsenide berichtet hatten, wollte ich als erstes das System mit As, Fe und Ca untersuchen. Die anfangs angewendeten Darstellungsmethoden, nämlich das Arbeiten bei relativ niedrigen Temperaturen bis 1400 K in Druckgefäßen aus Eisen, brachten nur sehr unbefriedigende Ergebnisse. Die Produkte waren schon mit dem freien Auge als inhomogen zu erkennen. Untersuchungen mit dem Stereomikroskop zeigten, daß die Ansätze nur selten sehr kleine und schlecht ausgebildete Einkristalle enthielten. Außerdem war zu sehen, daß die einzelnen Bestandteile unterschiedlich mit Luft bzw. Wasser reagierten. Für die Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden unter der Stereolupe jeweils verschiedene Fraktionen der Ansätze ausgelesen. Die Röntgendiagramme erwiesen sich jedoch als sehr linienreich. Es konnten nur die Reflexe der Eisenarsenide nach dem ASTM-Index zugeordnet werden. Da die restlichen Linien immer noch sehr zahlreich waren, gelang es in keinem Fall, eine befriedigende Indizierung zu erstellen. Zweimal wurden Einkristallbruchstücke untersucht.

Nach Auswertung der Weißenbergfilme zeigte sich jedoch, daß es sich in beiden Fällen um Fe_2As handelte.

Auf Grund dieser Schwierigkeiten wurden dann die eingangs beschriebenen Präparationsmethoden für höhere Temperaturen entwickelt. Aber auch damit konnten die aufgetretenen Probleme nicht beseitigt werden. Insgesamt wurde das System Ca-Fe-As mit einem denkbar großen präparativen und zeitlichen Aufwand untersucht. Die leider nicht sehr befriedigenden Ergebnisse sollen nun im einzelnen aufgeführt werden.

Kubische Phase

In einem Ansatz aus CaAs und FeAs, der im Silittrohrföfen auf 1520 K erhitzt und dann im Verlauf dreier Tage auf 800 K abgekühlt worden war, fanden sich einige kleine quadratische Plättchen mit spiegelnden Deckflächen und gut ausgebildeten Kanten. Bei der chemischen Untersuchung zeigte sich, daß diese Plättchen schon unter Paraffinöl nach zwei Tagen zerstört waren, was auf einen hohen Ca-Gehalt schließen ließ. Der Eisennachweis mit gelbem Blutlaugensalz war eindeutig positiv.

Von einem dieser Plättchen wurden neben Präzessionsfilmen insgesamt sechs Weißenberg-Schichtlinien angefertigt. Es ergab sich eine kubische Zelle mit $a = 12,27 \text{ \AA}$. Auf den Achsen waren nur Reflexe $h00$: $h = 2n$ vorhanden. Diese Auslöschung entspricht der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}n$. Die Verbindung konnte allerdings in keiner der Pulveraufnahmen dieses Ansatzes nachgewiesen werden, war also nur in sehr geringen Mengen vorhanden. Mehrere Versuche, die Phase rein bzw. in größeren Mengen darzustellen, scheiterten. Eine Dichtebestimmung nach der Schwebemethode konnte wegen der Hydrolyseempfindlichkeit nur in einem nichtwäßrigen Lösungsmittel durchgeführt werden. Sie ergab, wie nicht anders zu erwarten, eine Dichte, die über derjenigen von CH_2J_2 , nämlich $3,3 \text{ g/cm}^3$, lag.

Nachdem keine Analysendaten und keine zuverlässige Dichtebestimmung vorlagen, versuchte ich mit Hilfe "Shelx-76" ein plausibles Strukturmodell aufzustellen. Dazu wurden die Intensitäten der Reflexe mit einem Graukeil abgeschätzt. Rechnungen mit einem Vorzeichenprogramm blieben ergebnislos. Auch die Pattersonsynthese, die nicht sehr kompliziert aussah, konnte nicht befriedigend interpretiert werden. In der Literatur fand ich nur eine Verbindung, die in dieser Raumgruppe mit ähnlich langen Achsen kristallisiert. Es handelte sich dabei um die von Hagenmueller (14) beschriebene Phase $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ mit einer Achse von $10,19 \text{ \AA}$. Modellrechnungen auf dieser Basis führten jedoch ebenso wenig zu einem Ergebnis wie andere, die auf Grund von chemischen Überlegungen angestellt worden waren.

Tetragonale Phase

CaAs und Fe_2As im Molverhältnis 1:1 wurden in Argonatmosphäre für 15 Minuten auf 1920 K erhitzt und dann rasch abgekühlt. Das Produkt dieses Ansatzes sah sehr inhomogen aus. Unter der Stereolupe wurde ein dreieckiges, metallisch glänzendes Kristallbruchstück ausgelesen. Nach der röntgenographischen Justierung erhielt ich zwei Präzessionsäquatoren, die folgende Zelle ergaben:

$$a = c = 3,32 \text{ \AA}; b = 1,94 \text{ \AA}; \beta = 108,5^\circ;$$

wobei c^* in der Kristalldrehachse lag. Die beiden gleichlangen Achsen ließen von vornherein auf eine höhere, mindestens tetragonale Symmetrie schließen. Bei genauerer Betrachtung der Präzessionsaufnahmen fand ich dann in $h0l$ zwei senkrecht aufeinander stehenden Spiegelebenen, deren eine β^* halbierte. Ein Vergleich mit dem Äquator Ok_l ergab für b^* eine identische reziproke Länge und Intensitätsabfolge wie auf der Spur der einen Spiegelebene. Diese Beobachtungen führten zu folgenden Achstransformationen:

$$a_2^* = (a_1^* + c_1^*)/2; b_2^* = b_1^*/2; c_2^* = (-a_1^* + c_1^*)/2;$$

Es ergab sich eine tetragonale Zelle mit
 $a = b = 3,88 \text{ \AA}$; $c = 5,39 \text{ \AA}$;
die Drehachse entsprach bei dieser Aufstellung der Zelle
[102]. Die Umindizierung der Präzessionsaufnahmen sowie
von drei zusätzlich angefertigten Weißenberg-Schichtlinien
ergab nur Reflexe hkl : $h+k+l=2n$, also die Symmetrie $I4/m$.
Insgesamt erhielt ich so 36 symmetrieeunabhängige Reflexe,
deren Intensitäten durch Schätzung mittels Graukeil und
anschließende rechnerische Mittelung bestimmt wurden.

Die vorliegende Zelle hätte mit ihren Abmessungen nach
einer Verdopplung von c genau in die isotype Reihe der
Verbindungen vom ThCr_2Si_2 -Typ gepaßt. Röntgenographisch
ergaben sich dafür aber keine Anhaltspunkte. Modellrechnun-
gen mit den in der Raumgruppe $I4/mmm$ zur Verfügung stehenden
speziellen Punktlagen blieben ergebnislos.

Außer den beschriebenen Phasen existiert im System Ca-Fe-As
wahrscheinlich eine dritte Verbindung. In den Pulveraufnah-
men einiger Ansätze bei ca. 1300 K fand sich wiederholt ne-
ben den Reflexen von FeAs und Fe_2As noch ein Satz von etwa
30 Linien. Zwei aus diesen Produkten ausgelesene Einkristalle
erwiesen sich nach der röntgenographischen Justierung als
 Fe_2As . Eine vollständige Indizierung der Pulveraufnahme ge-
lang auch nach Benutzung von "Visser" nicht. Es konnte nur
eine Achse entnommen werden; deren Länge beträgt, sofern es
sich um ein orthogonales System handelt, $8,3 \text{ \AA}$ bzw. ein Viel-
faches dieses Wertes.

SrFe_2As_2

Das ternäre System mit As , Fe und Sr war neben demjenigen mit
 Fe und Ca der Ausgangspunkt meiner Untersuchungen. Hier wur-
deshalb auch alle in Kapitel II beschriebenen Präparations-
methoden angewendet. Bei allen Ansätzen erhielt ich dabei
unabhängig von der Wahl der Reaktionstemperatur bzw. der

Edukte dieselbe Verbindung zusammen mit verschiedenen mehr oder weniger starken Verunreinigungen. Das Produkt hatte metallisch graues Aussehen. Es wurde nur von oxidierenden Chemikalien relativ schnell zersetzt und zeigte beim Verreiben graphitähnliches Verhalten. Bei Präparaten aus Fe_2As und SrAs war dabei vorwiegend Fe_2As , bei solchen aus FeAs und Sr dagegen FeAs als Verunreinigung enthalten.

Aus einem Ansatz aus SrAs und Fe_2As , der im Siliciumnitridtiegel unter Argon auf 1970 K erhitzt worden war, wurde ein kleines dreieckiges Kristallbruchstück ausgelesen. Nach der röntgenographischen Justierung des Kristalls wurden Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen angefertigt. Es handelte sich um eine tetragonale Zelle mit Reflexen $hkl: h+k+l=2n$, also der Symmetrie $4I/m$, und folgenden Achsen:

$a = 3,94 \text{ \AA}$; $c = 12,4 \text{ \AA}$;

Leider erwies sich dieser Kristall ebenso wie ein zweiter als zu stark gestört für eine Vermessung am Einkristalldiffraktometer.

Das Produkt eines anderen Ansatzes aus metallischem Sr und FeAs wurde in der Guinierkammer untersucht (Tab. VIII.1). Das Pulverdiagramm stimmte mit den Einkristallaufnahmen überein. Zusätzlich waren noch einige schwache Linien von FeAs vorhanden. Mit dieser Probe wurde eine pyknometrische Dichtebestimmung unter Bromoform durchgeführt. Der gefundene Wert von $6,15 \text{ g/cm}^3$ ergibt bei der angenommenen stöchiometrischen Zusammensetzung SrFe_2As_2 ziemlich genau zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Auf Grund der vorhandenen Daten konnte angenommen werden, daß die Verbindung im ThCr_2Si_2 -Strukturtyp kristallisiert. Eine Berechnung des freien Lageparameters der Arsenatome in diesem Modell führte zu einem R-Wert von 0,16. Dies ist unter Berücksichtigung der Qualität der eingegebenen Daten und der angewendeten einfachen Berechnungsmethode recht gut. Zum Abschluß sollen noch alle kristallo-

graphischen Daten der Verbindung SrFe_2As_2 aufgeführt werden, wie sie sich nach der rechnerischen Verfeinerung der Achsen ergaben.

Raumgruppe I4/mmm
$a = 3,927(6) \text{ \AA}; c = 12,37(2) \text{ \AA}; c/a = 3,15;$
$V_{\text{EZ}} = 190,8 \text{ \AA}^3; d_{\text{rö}} = 6,08 \text{ g/cm}^3; d_{\text{ex}} = 6,15 \text{ g/cm}^3;$
$z = 0,362; R = 0,16;$

BaFe₂As₂

BaFe_2As_2 konnte ebenfalls sowohl aus Fe_2As als auch aus FeAs als Ausgangsverbindung dargestellt werden. Die Reaktionstemperaturen lagen dabei über dem Schmelzpunkt des jeweiligen Übergangsmetallarsenids, also bei etwa 1350 K. Das Produkt fiel als metallisch grauer, nur wenig gesinterter Regulus an, sodaß sein Schmelzpunkt noch höher liegen muß. In konzentrierter Salpetersäure zersetzte es sich unter heftiger Gasentwicklung; gegenüber verdünnten Säuren war es stabil; an Luft verwitterte es sehr langsam. Das mechanische Verhalten war wie bei SrFe_2As_2 typisch für Schichtverbindungen.

Für die Guinieraufnahme (Tab. VIII.2) verwendete ich einen Ansatz aus Ba und FeAs , der nach dreitägigem Erhitzen auf 1330 K noch einmal verrieben und mit 20 % überschüssigem Ba drei Tage bei 1230 K getempert worden war. Die Guinieraufnahme konnte tetragonal indiziert werden. Die Auslöschung entsprach einer innenzentrierten Zelle. Einige schwache Reflexe wurden als die stärksten Linien von FeAs identifiziert. Es wurde eine Dichtebestimmung unter Xylol als Sperrflüssigkeit durchgeführt. Nach der genauen Berechnung der Achsen wurde der z-Parameter für die mit As besetzte Punktlage ermittelt, was zu folgenden Ergebnissen führte:

Raumgruppe I4/mmm
$a = 3,962(6) \text{ \AA}; c = 13,04(2) \text{ \AA}; c/a = 3,29;$
$V_{\text{EZ}} = 204,7 \text{ \AA}^3; d_{\text{rö}} = 6,47 \text{ g/cm}^3; d_{\text{ex}} = 6,39 \text{ g/cm}^3;$
$z = 0,363; R = 0,11;$

IV.2.2 Das System Barium-Vanadin-Arsen

Metallisches Ba und ein Gemisch aus V_5As_3 und V_3As wurden unter Vakuum im Korundtiegel langsam auf 1370 K erhitzt. Nach einer Nacht wurde die Temperatur langsam auf 1290 K gesenkt. Nach weiteren sechs Tagen wurde die Temperatur mit etwa 5 K/h auf 1170 K erniedrigt. Nach dreitägigem Tempern wurde schließlich die Ampulle aus dem heißen Ofen genommen. Als Produkt erhielt ich einen schwarzen Regulus. Auch unter der Stereolupe waren keine Anzeichen von Kristallbildung zu erkennen. Von feuchter Luft wurde die Verbindung unter Bildung von Arsenwasserstoff heftig angegriffen. Auch unter trockenem Paraffinöl zersetzte sie sich noch, allerdings sehr langsam.

Die Guinieraufnahme ergab ein sehr linienreiches Diagramm. Die eingesetzten Vanadinarsenide waren offensichtlich abreagiert. Dagegen konnte mit Hilfe der ASTM-Kartei ein etwa 30 %iger Anteil von VAs festgestellt werden. Mit den restlichen ca. 50 Reflexen konnte - auch nach Rechnungen mit "Visser" - keine vernünftige Indizierung erstellt werden. Wahrscheinlich sind diese Schwierigkeiten auf das Vorliegen von mehreren Phasen nebeneinander bzw. auf die teilweise Hydrolyse des Produkts während der Röntgenaufnahme zurückzuführen. Es kann aus dem chemischen Verhalten nur geschlossen werden, daß sich eine ternäre Phase ähnlicher Zusammensetzung, wie man sie mit den anderen Metallen der ersten Übergangsreihe beobachtet, unter den gewählten Synthesebedingungen nicht gebildet hat.

IV.2.3 Ternäre Arsenide mit Chrom

Das System Calcium-Chrom-Arsen

Ausgehend von Ca und CrAs bzw. CaAs und Cr_2As wurden einige Versuche gemacht, die Phase $CaCr_2As_2$ im Korundtiegel bei Temperaturen zwischen 1250 und 1350 K darzustellen. Ich erhielt stets sehr inhomogene Produkte, die offensichtlich aus

feuchtigkeitsempfindlichen und luftstabilen Komponenten bestanden. Die letzteren erwiesen sich nach Pulveraufnahmen als binäre Chromarsenide. Einige Guinieraufnahmen, die unter Vakuum vom Gesamtprodukt gemacht wurden, ergaben stets sehr linienreiche Diagramme. Sie konnten auch nach Subtraktion der Reflexe der Chromarsenide und mit Hilfe von "Visser" nicht indiziert werden. Es ist jedoch ziemlich sicher, daß weder eine Phase mit ThCr_2Si_2 - noch eine mit anti- $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ -Struktur (s. Abschnitt IV.2.4) entstanden ist.

SrCr_2As_2

SrAs und Cr_2As im Verhältnis 1:1 wurden in einem Korundtiegel im Vakuum zwei Tage bei 1310 K gehalten. Anschließend wurde während eines Tages die Temperatur auf 1160 K erniedrigt und der Ansatz drei Tage getempert. Das Produkt der Reaktion war dunkelgrau metallisch und kaum zusammengesintert. Die Untersuchung unter dem Mikroskop ergab keine Hinweise auf Inhomogenität. Gegen verdünnte Säuren und Laugen war die Substanz stabil. Bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure bzw. alkalischem Wasserstoffperoxid war jedoch zu beobachten, daß einzelne ausgelesene Bruchstücke verschieden schnell reagierten. Deshalb wurde die Probe noch einmal verrieben und mit 20 % überschüssigem Sr zwei Tage bei 1130 K getempert. Beim Verreiben zeigte das Produkt das für Schichtverbindungen typische schmierige Verhalten.

Die Guinieraufnahme ergab ein sehr linienreiches Diagramm (Tab. VIII.3). Mit Hilfe der ASTM-Kartei konnten Cr_3As_4 und CrAs identifiziert werden. Aus den restlichen, meist intensiveren Reflexen ergab sich eine tetragonale Zelle mit innenzentrierter Auslöschung. Einige schwache Linien konnten nicht zugeordnet werden. Auf Grund der Achslängen und Intensitäten wurde der ThCr_2Si_2 -Typ vermutet. Der Anteil der tetragonalen Komponente lag laut Röntgenaufnahme bei etwa 80 %.

Die rechnerische Auswertung der Linienintensitäten und -lagen ergab folgende Werte:

Raumgruppe I4/mmm
$a = 3,918(3) \text{ \AA}; c = 13,05(1) \text{ \AA}; c/a = 3,33;$
$V_{EZ} = 200,3 \text{ \AA}^3; d_{r\ddot{o}} = 5,66 \text{ g/cm}^3;$
$z = 0,367; R = 0,09;$

BaCr₂As₂

In einer evakuierten Quarzampulle mit Tammanntiegel wurden Cr₂As und BaAs in 10 %igem Überschuß langsam auf 1320 K erhitzt. Nach zwei Tagen wurde die Temperatur langsam auf 1170 K gesenkt, einen Tag lang getempert und schließlich abgeschreckt. Das Produkt schien unter der Stereolupe homogen, Einkristalle waren nur andeutungsweise zu erkennen. Von verdünnten Säuren wurde es gar nicht, von konzentrierter Salzsäure nur langsam angegriffen. Die Substanz löste sich in konzentrierter Salpetersäure, sowie sehr schnell in alkalischem bzw. schwefelsaurem Wasserstoffperoxid. Das mechanische Verhalten war ähnlich wie bei SrCr₂As₂.

Die Guinieraufnahme konnte tetragonal indiziert werden (Tab. VIII.4). Dabei blieben von insgesamt 35 beobachteten Linien 10 schwächere übrig. Sie konnten keinem der laut ASTM-Index bekannten möglichen Nebenprodukte zugeordnet werden. Die Achsverfeinerung und die Berechnung des z-Parameters führten zu folgenden Ergebnissen:

Raumgruppe I4/mmm
$a = 3,963(3) \text{ \AA}; c = 13,60(1) \text{ \AA}; c/a = 3,43;$
$V_{EZ} = 213,6 \text{ \AA}^3; d_{r\ddot{o}} = 6,08 \text{ g/cm}^3;$
$z = 0,361; R = 0,11;$

IV.2.4 Ternäre Arsenide mit Mangan

SrMn₂As₂

Mn₂As und SrAs in 10 %igem Überschuß wurden im Korundtiegel unter Vakuum 14 Stunden auf 1305 K erhitzt. Dann wurde die Temperatur auf 1240 K gesenkt und vier Tage getempert. Das Produkt dieses Ansatzes wurde im Mörtel zerkleinert und nach Zusetzen von 20 % Sr nochmals drei Tage bei 1200 K getempert. Ich erhielt einen metallisch glänzenden spröden Regulus. Bei der Betrachtung unter der Stereolupe waren nur vereinzelt ausgebildete Kristallflächen zu erkennen. Die Verbindung zersetzte sich an Luft und in verdünnten Säuren sehr langsam. Von konzentrierter Salpetersäure wurde sie stark angegriffen.

Die Auswertung der Guinieraufnahme (Tab. VIII.5) ergab eine trigonale Zelle. Es konnte keine systematische Auslöschung festgestellt werden. Zusätzlich waren noch einige schwache Reflexe von elementarem As vorhanden. Zwei sehr schwache Linien konnten als die stärksten Reflexe von MnAs identifiziert werden. Achsen und Symmetrie der Hauptkomponente stimmen mit der von H. Schäfer (15) beschriebenen Verbindung SrMn₂As₂ überein. SrMn₂As₂ kristallisiert trigonal im anti-Ce₂O₂S-Typ mit folgenden Zelldaten:

Raumgruppe P $\bar{3}$ m1

$a = 4,306(5) \text{ \AA}$; $c = 7,315(9) \text{ \AA}$; $c/a = 1,70$;

Die Struktur der beiden anderen Erdalkaliarsenide wurde ebenfalls von Schäfer veröffentlicht. CaMn₂As₂ ist isotyp mit SrMn₂As₂, während BaMn₂As₂ ThCr₂Si₂-Struktur hat. Die beiden Verbindungen haben folgende Daten:

CaMn₂As₂: Raumgruppe P $\bar{3}$ m1

$a = 4,23(1) \text{ \AA}$; $c = 7,03(1) \text{ \AA}$; $c/a = 1,66$;

BaMn₂As₂: Raumgruppe I4/mmm

$a = 4,15(2) \text{ \AA}$; $c = 13,47(2) \text{ \AA}$; $c/a = 3,24$;

Da die Struktur dieser beiden Verbindungen bekannt war, und bei den magnetischen Messungen infolge des ferromagnetischen Charakters des als Verunreinigung zu erwartenden MnAs Schwierigkeiten zu befürchten waren, wurde auf ihre Darstellung verzichtet.

IV.2.5 Ternäre Arsenide mit Kobalt

CaCo₂As₂

CaAs und Co₂As wurden im Tammanntiegel unter Vakuum einen Tag lang auf 1400 K erhitzt und dann langsam abgekühlt. Das metallisch graue Produkt war sehr hart. Es reagierte nur langsam mit konzentrierter Salpetersäure und alkalischem Wasserstoffperoxid. Unter der Stereolupe waren an einigen Bruchstücken gut ausgebildete kristalline Flächen zu erkennen.

Die Indizierung einer Guinieraufnahme (Tab. VIII.6) ergab eine tetragonale Zelle mit der für die ThCr₂Si₂-Struktur typischen Intensitätsabfolge. Daneben waren noch einige schwache Interferenzen von CoAs vorhanden. Es wurde eine Dichtebestimmung unter Xylol als Sperrflüssigkeit durchgeführt. Nach Achsverfeinerung und Berechnung des z-Parameters erhielt ich für CaCo₂As₂:

Raumgruppe I4/mmm
$a = 3,989(3) \text{ \AA}; c = 10,33(1) \text{ \AA}; c/a = 2,59;$
$V_{EZ} = 164,2 \text{ \AA}^3; d_{rö} = 6,23 \text{ g/cm}^3; d_{ex} = 6,28 \text{ g/cm}^3;$
$z = 0,372; R = 0,17;$

SrCo₂As₂

Diese Verbindung wurde aus Co₂As und SrAs im Induktionsofen bei 2030 K dargestellt. Ich erhielt einen hellen, metallisch glänzenden Regulus. Die Substanz wurde nur von starken Säuren angegriffen. Bei der Betrachtung im Stereomikroskop sah das Produkt homogen aus; größere Kristallite hatten sich offensichtlich nicht ausgebildet.

Es wurde ein Debye-Scherrer-Film mit $\text{Co-K}\alpha$ -Strahlung angefertigt. Danach enthielt das Produkt offensichtlich zwei Komponenten zu etwa gleichen Teilen. Ein Satz relativ scharfer Reflexe konnte nach dem ASTM-Index der binären Phase CoAs zugeordnet werden. Die restlichen, sehr breiten Linien ergaben nach der Indizierung eine tetragonale Zelle mit den Achsen $a = 3,94 \text{ \AA}$ und $c = 11,8 \text{ \AA}$ und innenzentrierter Auslöschung. Diese Daten wiesen neben der Intensitätsverteilung wieder auf den ThCr_2Si_2 -Typ hin. Auf Grund der Debye-Scherrer-Aufnahme wurde versucht, durch einwöchiges Tempern bei 1160 K eine Homogenisierung oder wenigstens eine Vergrößerung der Kristallite zu erreichen. Der Guinierfilm dieses Produkts zeigte jedoch keine Veränderung. Da infolge Röntgenfluoreszenz der Untergrund sehr hoch war, wurde zusätzlich am Zählrohr-Diffraktometer mit $\text{Co-K}\alpha$ -Strahlung und Quarzeichnung gemessen. Allerdings ergab auch dieses Diagramm nur scharfe Reflexe für CoAs , während die schwächeren Linien der ternären Phase in dem auch hier sehr hohen Untergrund verschwanden. Da sich die Reflexe der beiden Komponenten zum Teil auch noch überlagerten (Tab. VIII.7), standen für die abschließenden Berechnungen nur sehr wenige Linien zur Verfügung. Infolgedessen sind vor allem die aus den Intensitäten abgeleiteten Daten mit größeren Fehlern als üblich behaftet. Ich erhielt für SrCo_2As_2 folgende Werte:

Raumgruppe $I4/mmm$
$a = 3,935(7) \text{ \AA}$; $c = 11,83(2) \text{ \AA}$; $c/a = 3,01$;
$V_{\text{EZ}} = 183,2 \text{ \AA}^3$; $d_{\text{rö}} = 6,44 \text{ g/cm}^3$;
$z = 0,362$; $R = 0,29$;

BaCo₂As₂

BaCo₂As₂ wurde aus BaAs und Co₂As im Tammanntiegel unter Vakuum dargestellt. Nach zweistündigem Erhitzen auf 1320 K wurde langsam auf 1120 K abgekühlt und einen Tag getempert. Ich erhielt ein grauschwarzes Produkt, das an der Oberfläche teilweise von einer dünnen weißlichen Schicht überzogen war. Bei der Betrachtung unter der Stereolupe waren keine kristallinen Flächen zu erkennen. Das chemische Verhalten war ähnlich wie bei der Ca-Co-Phase.

Es wurde eine Guinieraufnahme mit Cu-K α -Strahlung angefertigt. Ihre Auswertung ergab wieder eine tetragonale Zelle neben sehr scharfen und intensiven Reflexen von CoAs. Beide Substanzen waren zu etwa gleichen Teilen vertreten. Außerdem fand ich noch einige schwache Linien, die von BaO stammen könnten. Infolge der starken Verunreinigungen wurde hier ebenso wie bei der Sr-Verbindung auf eine Dichtebestimmung verzichtet. Da auch hier der Untergrund sehr hoch war, wurde die Probe wieder am Diffraktometer vermessen (Tab. VIII.8). Für die rechnerische Auswertung der Röntgendaten gilt, was schon bei der Sr-Phase erwähnt wurde; hier stellt der berechnete Lage-Parameter wohl nur einen Näherungswert dar, worauf auch der schlechte R-Wert hinweist. Die Phase BaCo₂As₂ hat folgende kristallographischen Daten:

Raumgruppe I4/mmm
$a = 3,958(5) \text{ \AA}; c = 12,67(2) \text{ \AA}; c/a = 3,20;$
$V_{EZ} = 198,5 \text{ \AA}^3; d_{r\ddot{o}} = 6,78 \text{ g/cm}^3;$
$z = 0,361; R = 0,35;$

IV.2.6 Ternäre Arsenide mit Nickel

CaNi₂As₂

CaNi₂As₂ wurde aus CaAs und Ni₂As durch Erhitzen im Korundtiegel dargestellt. Die Umsetzungstemperatur lag bei 1210 K

während acht Stunden. Anschließend wurde die Ampulle aus dem heißen Ofen genommen. Ich erhielt einen locker gesinterten Regulus einer hellen metallisch glänzenden Substanz. Die Verbindung schien in der Stereolupe homogen; es waren keine Flächen bzw. Formen zu erkennen, die auf Einkristalle hindeuteten. Gegenüber verdünnten Säuren und Laugen war die Substanz offensichtlich stabil. Von konzentrierter Salzsäure wurde sie langsam, von konzentrierter Salpetersäure dagegen ziemlich rasch zersetzt. An der Luft verwitterte sie langsam im Verlauf von Wochen.

Die Auswertung der Guinieraufnahme (Tab. VIII.9) ergab eine tetragonale Zelle mit innenzentrierter Auslöschung, also die Symmetrie $4/m$ I. Außerdem konnte ein geringer Anteil (5 %) von NiAs nachgewiesen werden. Zusätzlich waren noch einige sehr schwache Reflexe vorhanden, die aber weder den Edukten noch anderen laut ASTM-Index in diesem System bekannten Verbindungen zugeordnet werden konnten. Dabei wurde auch eine mögliche Beteiligung von Sauerstoff berücksichtigt. Da das Produkt relativ rein war, wurde eine Dichtebestimmung unter Xylol durchgeführt. Auf Grund der Symmetrie, der Zellabmessungen sowie der Linienintensitäten wurde die Verbindung als CaNi_2As_2 dem ThCr_2Si_2 -Typ zugeordnet. Mit "Sumtra" wurde der freie Lage-Parameter der As-Atome berechnet. Ich erhielt folgende Daten:

Raumgruppe $I4/mmm$
$a = 4,053(6) \text{ \AA}$; $c = 9,90(2) \text{ \AA}$; $c/a = 3,20$;
$V_{EZ} = 162,7 \text{ \AA}^3$; $d_{r\ddot{o}} = 6,27 \text{ g/cm}^3$; $d_{ex} = 6,20 \text{ g/cm}^3$;
$z = 0,370$; $R = 0,16$;

SrNi_2As_2

Äquimolare Mengen von SrAs und Ni_2As wurden in einem Tammanntiegel in Vakuum zwei Tage lang auf 1190 K erhitzt. Dann wurde die Temperatur während eines Tages auf 1100 K erniedrigt. Nach zweitägigem Tempern wurde der Ansatz auf

Raumtemperatur abgeschreckt. In dem metallisch grauen Regulus fanden sich nach dem Zerstoßen kleine Kristallbruchstücke verschiedener Form und Größe ($< 0,1$ mm) mit einzelnen ausgebildeten Flächen. Das chemische Verhalten des Produkts glich dem von CaNi_2As_2 .

Für Einkristalluntersuchungen wurde ein Plättchen von 0,08 mm Durchmesser und weniger als 0,01 mm Dicke ausgelesen. Drehkristall-, Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben eine tetragonale Zelle mit $a = b = 5,89 \text{ \AA}$ und $c = 10,24 \text{ \AA}$. Mit b als Drehachse fand ich folgende Reflexe für die angefertigten Schichtlinien:

$$\text{OkI}, \text{hkO}: h, k, l = 2n; \quad 1kl, h1l: h, k, l = 2n+1;$$

Da eine integrale Auslöschung entsprechend einer allseitigen Flächenzentrierung in der tetragonalen Symmetrie nicht tabelliert ist, wurde das a^*-b^* -Achsenkreuz um 45° gedreht, also folgende Transformation durchgeführt:

$$\begin{aligned} a_2^* &= a_1^* + b_1^* & h_2 &= h_1/2 + k_1/2 \\ b_2^* &= -a_1^* + b_1^* & k_2 &= -h_1/2 + k_1/2 \\ c_2^* &= c_1^* & l_2 &= l_1 \end{aligned} \quad , \text{ so daß}$$

Es ergab sich eine tetragonale Elementarzelle mit $a = 4,16 \text{ \AA}$ und $c = 10,24 \text{ \AA}$ mit Reflexen $hkl: h+k+l = 2n$, also der Symmetrie $I4/m$. Diese Daten und die geschätzten Intensitäten deuteten wieder auf den ThCr_2Si_2 -Typ hin. Leider zeigte es sich, daß der erste Kristall ebenso wie zwei weitere in seinem Aufbau stark gestört war, so daß auf eine genaue Vermessung am Einkristalldiffraktometer verzichtet werden mußte. Die Guinieraufnahme (Tab. VIII.10) stimmte mit den obigen Daten überein. Zusätzlich fand ich Reflexe von NiAs , deren Intensität einem Anteil von etwa 25 % entsprach, sowie einige schwache Linien, die nicht zugeordnet werden konnten. Eine pyknometrische Dichtebestimmung ergab einen zu hohen Wert, was durch die Verunreinigung mit NiAs zu erklären ist. Nach der Verfeinerung der Achsen an Hand der Guinierwerte und den Intensitätsberechnungen erhielt ich für SrNi_2As_2 :

Raumgruppe I4/mmm
$a = 4,151(6) \text{ \AA}$; $c = 10,23(4) \text{ \AA}$; $c/a = 2,46$;
$V_{EZ} = 176,3 \text{ \AA}^3$; $d_{r\ddot{o}} = 6,68 \text{ g/cm}^3$; $d_{ex} = 6,89 \text{ g/cm}^3$;
$z = 0,363$; $R = 0,09$;

Diese Daten stehen ebenso wie die von CaNi_2As_2 in guter Übereinstimmung mit der inzwischen von A. Mewis (16) veröffentlichten Struktur dieser Verbindungen.

BaNi_2As_2

Ni_2As und BaAs in 10 %igem Überschuß wurden im Vakuum zwölf Stunden lang auf 1290 K erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur mit 20 K/h auf 1160 K gesenkt und drei Tage getempert. Nach einem weiteren Tag bei 1075 K wurde die Ampulle aus dem Ofen genommen. In dem metallisch grauen Produkt waren unter der Stereolupe Einkristalle nur andeutungsweise zu erkennen. Eine Debye-Scherrer-Aufnahme ergab einen relativ hohen Anteil von NiAs . Deshalb wurde nach Verreiben und Versetzen mit 20 % Ba nochmals drei Tage bei 1070 K getempert. Die Substanz hatte auch mikroskopisch das gleiche Aussehen wie vor der Nachbehandlung. Das chemische Verhalten entsprach dem der beiden anderen Ni-Phasen. Dasselbe galt für die mechanischen Eigenschaften, die bei allen drei Arseniden typisch für Schichtverbindungen waren.

Die Guinieraufnahme (Tab. VIII.11) zeigte nur noch schwache NiAs -Linien, die auf weniger als 10 % Verunreinigung schließen ließen. Die Hauptkomponente konnte wieder tetragonal indiziert werden. Die Auslöschung entsprach einer innenzentrierten Zelle; die Reflexabfolge war für die ThCr_2Si_2 -Struktur typisch. Es wurde eine Dichtebestimmung unter Bromoform durchgeführt, die in guter Übereinstimmung mit der röntgenographischen Dichte stand. Nach der Achsverfeinerung und der Festlegung des z-Parameters erhielt ich folgende Daten:

Raumgruppe I4/mmm
$a = 4,142(4) \text{ \AA}$; $c = 11,65(4) \text{ \AA}$; $c/a = 2,81$;
$V_{EZ} = 199,8 \text{ \AA}^3$; $d_{r\ddot{o}} = 6,72 \text{ g/cm}^3$; $d_{ex} = 6,75 \text{ g/cm}^3$;
$z = 0,355$; $R = 0,15$;

IV.2.7 Ternäre Arsenide mit Kupfer

Das System Ca-Cu-As

CaAs und Cu_2As wurden im Korundtiegel unter Vakuum drei Tage auf 1280 K erhitzt. Anschließend wurde noch drei Tage bei 1190 und einen Tag bei 1140 K getempert. Schließlich wurde der Ansatz im kaltem Wasser abgeschreckt. Hierbei schied sich sehr viel As auf der Wandung der Ampulle ab. Deshalb wurde die Probe nochmals eine Nacht auf 1150 K erhitzt und dann an Luft abgekühlt, wobei wesentlich weniger As heraussublimierte. Das Produkt wurde in zwei Fraktionen getrennt. Die erste, aus der oberen Hälfte des Tiegels, war dunkelgrau. Unter der Stereolupe fanden sich einige klingenförmige, sehr dünne Einkristalle. Die zweite Fraktion, die Hauptmenge des Ansatzes, war heller und zeigte metallischen Glanz. Im Mikroskop waren einige ausgebildete Kristallflächen, allerdings ohne erkennbare Symmetrie, zu sehen. Das Produkt wurde nur von starken Oxidationsmitteln wie konzentrierte Salpetersäure und Wasserstoffperoxid zersetzt.

Eine Debye-Scherrer-Aufnahme der ersten Fraktion ergab, daß es sich in der Hauptsache um metallisches Arsen handelte. Bei der Guinieraufnahme der zweiten Fraktion erhielt ich ein sehr linienreiches Diagramm. Hiervon stammten einige schwache Reflexe wieder von As. Nach einer Veröffentlichung von A. Mewis (17) konnte ein Teil der Interferenzen der hexagonalen Phase CaCuAs ($a = 4,184 \text{ \AA}$; $c = 7,868 \text{ \AA}$;) zugeordnet werden. Eine Indizierung der restlichen Reflexe, die von gleicher Intensität wie diejenigen des CaCuAs waren, gelang zunächst nicht. Einige zu diesem Zweck ausgelesene Kristallbruchstücke erwiesen sich nach der röntgenographischen Justierung jeweils als CaCuAs . Durch "Visser" erhielten wir schließlich eine monokline Zelle mit folgenden Daten:
 $a = 7,22 \text{ \AA}$; $b = 4,16 \text{ \AA}$; $c = 7,90 \text{ \AA}$; $\beta = 107,7^\circ$;
und Reflexen $hk0$: $h+k = 2n$.

Diese Zelle konnte mit

$$a_2 = b_1; b_2 = -b_1/2 - c_1/2; c_2 = -3a_1 - c_1;$$

in die trigonale Symmetrie transformiert werden. Es ergab sich:

$$a = 4,16 \text{ \AA}; c = 22,59 \text{ \AA}; \gamma = 120^\circ;$$

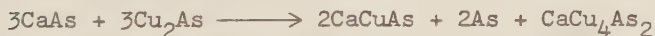
Reflexe waren nur vorhanden für $(-h+k+l) = 3n$. Es handelte sich also letzten Endes um eine rhomboedrische Zelle mit folgenden Daten:

$$a = 7,90 \text{ \AA}; \alpha = 30,6^\circ;$$

In dieser Aufstellung war keine Auslöschung mehr zu finden. Wie man sieht, entspricht die Rhomboederachse in ihrer Länge genau der c-Achse der Phase CaCuAs, die trigonale a-Achse ebenso der a-Achse dieser Verbindung. Es wurden nun bezüglich der unbekannten Substanz folgende Vermutungen angestellt:

- da ähnliche Abmessungen wie bei CaCuAs vorlagen, sollte es sich um eine ternäre Phase aus diesen Elementen handeln;
- das Volumen der rhomboedrischen Elementarzelle betrug infolge des kleinen Winkels nur $113 \text{ \AA}^3$. In dieser Zelle hatten maximal 6 - 7 Atome der vorgegebenen Sorten Platz, wobei dann schon die kleinsten, die Cu-Atome stärker vertreten sein sollten.

Unter Berücksichtigung der Befunde der Guinieraufnahme und der Präparation ergab sich für die Darstellung wahrscheinlich folgende Reaktion:



Die unbekannte Phase mußte also die ungefähre Stöchiometrie CaCu_4As_2 haben. Auf der Suche nach Verbindungen dieser Stöchiometrie, die rhomboedrisch und mit ähnlichen Zellparametern kristallisieren, fand ich den Typ CaHo_4Se_2 , eine verzerrte Variante der Kochsalz-Struktur (18). Die Intensitäten der Pulveraufnahmen von Phasen dieses Typs stimmten jedoch überhaupt nicht mit den von mir beobachteten überein. Auch aus chemischen und sterischen Gründen schied diese Struktur aus. So wurde schließlich ein Modell aufgestellt, das auf

einer dichten Packung und auf einer möglichst gleichmäßigen Verteilung der Atome basierte. Wegen der besseren Anschaulichkeit wird weiterhin die Raumgruppe $R\bar{3}m$, die sich aus der Auslöschung ergeben hat, in der trigonalen Aufstellung verwendet. Es wurde schließlich folgende Punktlagenbesetzung gewählt:

Ca auf $3a$ (0,0,0); Cu und As auf $6c$ (0,0,z);

Dabei ergaben sich die günstigsten Abstände mit folgenden z-Parametern:

$$z_{Cu(1)} = 1/7; z_{Cu(2)} = 4/9; z_{As} = 1/4;$$

Dieses Modell ist in Abb. IV.1 dargestellt. Nachdem mittels Graukeil die Intensitäten der Reflexe aus der Guinieraufnahme abgeschätzt worden waren, wurden mit "Pulverx" die theoretischen Intensitäten berechnet. Sie standen mit den geschätzten Werten in guter Übereinstimmung (s. Tab. VIII.12). Allerdings wurde bei diesen Rechnungen kein gravierender Unterschied beim Austausch der Atomsorten auf den sechszähligen Punktlagen gefunden.

Auf Grund dieser Überlegungen versuchte ich nun, die vermutete ternäre Phase rein darzustellen. Zu diesem Zweck wurden Cu, Cu_3As und CaAs in gleichen Molverhältnissen in einem Porundtiegel unter Vakuum langsam auf 1370 K erhitzt. Nach zwölf Stunden wurde dann während zweier Tage auf 1170 K abgekühlt und zwei Tage lang getempert. Eine Debye-Scherrer-Aufnahme des Produktes wies auf einen Anteil von ca. 30 % CaCuAs neben der gesuchten Phase hin. Also wurde der Regulus zerkleinert und mit 35 % Cu_3As verrieben. Nach eintägigem Erhitzen dieses Ansatzes wurde langsam auf 1070 K abgekühlt und wieder zwei Tage getempert. Ich erhielt einen hellgrauen, sehr harten Regulus von metallischem Glanz, der an einem Ende etwas dunkler war. Das Produkt wurde nur von starken Oxidationsmitteln wie Königswasser und schwefelsaurem Wasserstoffperoxid rasch angegriffen. Mit konzentrierter Salpeter-

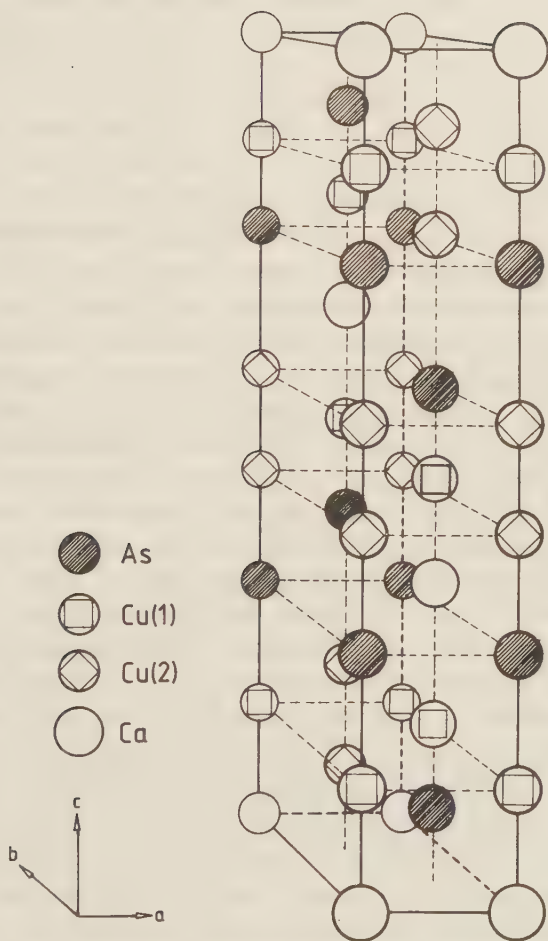


Abb. IV.1: Strukturmodell der Phase CaCu_4As_2

säure reagierte es schon merklich langsamer.

Debye-Scherrer-Aufnahmen ergaben für den helleren Hauptteil des Regulus die rhomboedrische Phase in reiner Form. Bei der dunkleren Fraktion konnte eine stärkere Linie nicht zugeordnet werden. Sie stammt wahrscheinlich von $\beta\text{-Cu}_3\text{As}$. Die anderen Reflexe dieser binären Phase fallen wegen der ähnlichen Achsen und Symmetrie (19) mit denjenigen der ternären Verbindung zusammen. Im Stereomikroskop waren viele Kristallflächen zu erkennen. Auf einigen Bruchstücken waren mehrere bis 0,5 mm große Kristalle von offensichtlich hexagonalem Habitus aufgewachsen.

Für die Analyse wurde die Substanz zunächst mit Königswasser aufgeschlossen. Nach dem Verdünnen wurden dann die Kationen mittels Kationenaustauscher von AsO_4^{3-} abgetrennt. Cu^{2+} wurde elektrogravimetrisch, Ca^{2+} nach Maskierung von Cu^{2+} mit CN^- komplexometrisch bestimmt. AsO_4^{3-} wurde mit einer definierten Menge Mg^{2+} als MgNH_4PO_4 ausgefällt. Anschließend wurde das überschüssige Mg^{2+} komplexometrisch bestimmt. Diese Analyse erbrachte für Cu^{2+} den erwarteten Wert. Für AsO_4^{3-} wurde jedoch zu wenig gefunden. Die Ca^{2+} -Bestimmung ergab nur sehr unsichere, jedenfalls aber zu niedrige Werte. Infolgedessen ging auch die Gesamtbilanz der Analyse nicht zu 100 % auf.

Daraufhin wurde eine neue Probe mit rauchender Salpetersäure aufgeschlossen. Anschließend wurde zweimal mit Schwefelsäure abgeraucht. Nach dem Aufnehmen der Probe wurde in einem aliquoten Anteil AsO_4^{3-} mit Hydrazinsulfat im salzsauren Milieu zu As^{3+} reduziert (20) und als AsCl_3 abdestilliert. Aus dem Destillat wurde As^{3+} bromatometrisch bestimmt. Der Rückstand der Destillation wurde in verdünntem Ammoniak aufgenommen. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde Cu^{2+} elektrolysiert. Anschließend wurde aus der Elektrolytlösung Ca^{2+} komplexo-

metrisch mit EDTA und Indikator-Puffertabletten bestimmt.
Die Analyse brachte folgende Ergebnisse:

Element	Cu	As	Ca	Summe
Gewichtsprozent	59,8	33,2	10,0	103,0

Das ergibt folgendes Molverhältnis:

Cu:As:Ca = 4,00:2,12:0,96

Die ermittelte Zusammensetzung entspricht also ziemlich genau der angenommenen Stöchiometrie.

Für die Einkristalluntersuchungen wurde aus dem Regulus ein 0,4 mm großer Kristall herausgebrochen, der mit Ausnahme der Bruchfläche sehr gut ausgebildete hexagonale Flächen aufwies. Nach der röntgenographischen Justierung mittels Präzessionsaufnahmen zeigte es sich jedoch, daß es sich um β -Cu₃As handelte. Außerdem war der Kristall verzwillingt. Daraufhin wurde ein dreieckiges Bruchstück von 0,25 mm Durchmesser und 0,05 mm Dicke ausgelesen, das allerdings nur sehr unregelmäßige Flächen hatte. Es wurden einige Schichtlinien an der Präzessions- und der Weissenbergkammer angefertigt. Der Einkristall hatte rhomboedrische Symmetrie, die Indizierung der Guinieraufnahme wurde bestätigt. Auf Grund der Reflexbedingung: $(-h+k+l) = 3n$ ergaben sich als mögliche Raumgruppen $R\bar{3}m$ und $R\bar{3}m$. Dieser Kristall wurde am automatischen Einkristalldiffraktometer vermessen (Mo-K α , Zr-Filter, ω -2 θ -scan, Fünfpunktmethode). Es ergaben sich etwas längere Achsen als bei der Auswertung der Guinieraufnahme, nämlich:

$a = 4,173 \text{ \AA}$ und $c = 22,62 \text{ \AA}$ in der trigonalen Aufstellung.

Bei der Reduktion der Meßdaten erhielt ich einen internen Daten-R-Wert von 0,26. Dieser R-Wert errechnet sich aus den Abweichungen der Intensitäten der symmetrieäquivalenten Reflexe. Er liegt bei Diffraktometermessungen von Einkristallen normalerweise unter 0,05. Auf dieses Ergebnis hin wurde an Hand der Weissenbergfilme noch einmal die Richtigkeit der

Raumgruppe überprüft.

Die offensichtliche Abhängigkeit der Intensitäten der symmetrieäquivalenten Reflexe von den Beugungswinkeln schien auf einen sehr starken Einfluß der Absorption hinzudeuten. Ausgiebige Versuche einer Absorptionkorrektur über die Kristallform brachten jedoch keine Verbesserung des Daten-R-Wertes. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die sehr unregelmäßige Kristallform. So wurden schließlich die weiteren Rechnungen mit den unkorrigierten Daten durchgeführt. Auf der Basis des in Abb. IV.1 gezeigten Modells wurden mit least-square-Rechnungen die Lageparameter verfeinert und isotropen Temperaturfaktoren ermittelt.

Tab. IV.1: Kristallographische Daten von CaCu_4As_2

Raumgruppe $R\bar{3}m$				
Zelle	trigonal		rhomboedrisch	
	$a = 4,173 \text{ \AA}; c = 22,62 \text{ \AA};$		$a = 7,91 \text{ \AA}; \alpha = 30,6^\circ;$	
	$V_{EZ} = 341,1 \text{ \AA}^3;$		$V_{EZ} = 113,7 \text{ \AA}^3;$	
	$Z = 3$		$Z = 1$	
Dichte $d_{r\ddot{o}} = 6,47 \text{ g/cm}^3; d_{ex} = 6,48 \text{ g/cm}^3;$				
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe $N = 297;$				
Punktlagenbesetzung (trigonale Aufstellung)				
Atome	Punktlage	x,y,z	z	U (isotr. T-Fakt.)
3 Ca	auf 3a	0,0,0	-	0,0003(8)
6 As	auf 6c	0,0,z	0,252(1)	0,0002(4)
6 Cu(1)	auf 6c	0,0,z	0,143(1)	0,0137(8)
6 Cu(2)	auf 6c	0,0,z	0,436(1)	0,0078(7)
$R = 0,15; R_w = 0,11;$				

Außerdem wurde eine Fourier-Synthese gerechnet. Sie zeigte scharfe Maxima auf den besetzten Punktlagen. Allerdings stimmte die Höhe der Maxima nicht exakt mit der angenommenen Punktlagenbesetzung überein. Versuche, die Atomsorten auszutauschen bzw. mit statistischer Atomverteilung zu rechnen, ergaben schlechtere R-Werte, aber nahezu unveränderte Parameter. Allerdings kann eine solche Annahme nicht ausgeschlossen werden. Deutlich schlechtere Ergebnisse erhielt ich bei Rechnungen in der Raumgruppe $R\bar{3}m$, was eine Aufspaltung der sechszähligen Punktlagen in je zwei dreizählige bedeutet hätte. Die in Tab. IV.1 angegebene Punktlagenbesetzung ergibt die in Tab. IV.2 und Abb. IV.2 eingetragenen Atomabstände.

Tab. IV.2: Atomabstände der Phase CaCu_4As_2

Zentrum	Umgebung	Abstände(Å)		Zentrum	Umgebung	Abstände(Å)	
Ca	6 As	3,03	d	As	3 Cu(2)	2,45	g
	2 Cu(1)	3,23	e		1 Cu(1)	2,47	h
	6 Cu(2)	3,34	f		3 Cu(1)	2,78	i
					3 Ca	3,03	d
Cu(1)	1 As	2,47	h	Cu(2)	3 As	2,45	g
	3 Cu(2)	2,58	j		3 Cu(1)	2,58	j
	3 Cu(1)	2,64	k		1 Cu(2)	2,92	l
	3 As	2,78	i		3 Cu(1)	3,13	m
	1 Ca	3,23	e		3 Ca	3,34	f

Ca steckt in einem gestreckten As-Oktaeder. Der Ca-As-Abstand von 3,03 Å liegt in einer Größenordnung, wie sie auch in binären Ca-Arseniden gefunden wird (3,21). Auf zwei gegenüberliegenden Dreiecksflächen sitzen noch zwei Cu(1) im Abstand 3,23 Å. Dieser Abstand entspricht fast genau der Summe der Metallradien. Etwas weiter entfernt findet man noch weitere sechs Cu(2)-Atome. Ca hat also die Koordinationszahl (8 + 6).

Die Grundform des Koordinationspolyeders um As ist wieder ein trigonales Antiprisma, bestehend aus drei Ca in $3,03 \text{ \AA}$ und drei Cu(2) in $2,45 \text{ \AA}$, also in Bindungsabständen. Über der aus den Cu-Atomen gebildeten Dreiecksfläche sitzt ein weiteres Cu(1) in $2,47 \text{ \AA}$ Entfernung. Zusätzlich befindet sich zwischen der aus Cu(2) gebildeten Fläche und dem As-Atom noch ein weiteres Dreieck aus Cu(1) im Abstand $2,78 \text{ \AA}$, dessen Atome über den Ca sitzen. Insgesamt findet man zehn Atome in der näheren Koordinationssphäre von As.

Die Umgebung von Cu(1) ist verzerrt tetraedrisch in Bezug auf As ($2,47 + 3 \times 2,78 \text{ \AA}$). Zusätzlich findet man sechs Cu-Atome ($3 \times 2,58 + 3 \times 2,64 \text{ \AA}$) in der näheren Umgebung. Über der aus drei As gebildeten Basisfläche des Tetraeders sitzt im Abstand $3,23 \text{ \AA}$ ein Ca. Es ergibt sich für Cu(1) die Koordinationszahl 11.

Cu(2) liegt fast in einer Ebene mit drei As-Atomen ($2,45 \text{ \AA}$) und hat drei weitere Cu(1)-Nachbarn bei $2,58 \text{ \AA}$ und ein Cu(2) bei $2,92 \text{ \AA}$. Drei Ca- und drei Cu(1)-

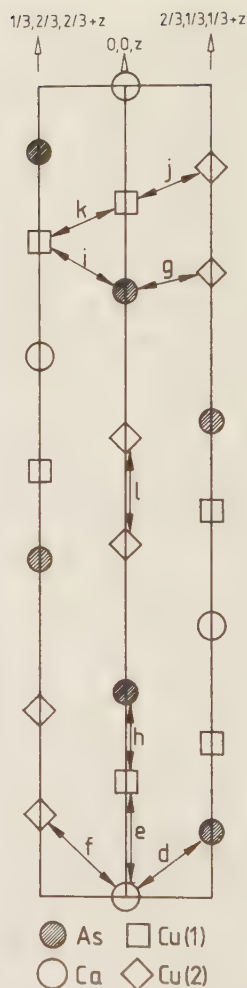


Abb. IV.2: Schematische Darstellung der Atomverteilung bei CaCu_4As_2

Atome sind etwas weiter entfernt. Die Koordinationszahl ist also (7 + 6).

CaCu_4As_2 kann formal als Zintl-Phase mit Cu^+ und isolierten As^{3-} -Anionen betrachtet werden. Die Struktur steht damit nicht im Widerspruch.

SrCu_2As_2

SrAs und Cu_2As im Molverhältnis 1:1 wurden im Korundtiegel im Vakuum nach langsamem Aufheizen 14 Stunden auf 1170 K erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle aus dem Ofen genommen. Der entstandene metallische Regulus wurde im Mörser zerkleinert. Bei der Betrachtung unter der Stereolupe war zu erkennen, daß die Substanz nicht homogen war. Es konnten helle, metallisch glänzende und dunklere, leicht blau gefärbte Bestandteile unterschieden werden. Das Produkt war gegenüber verdünnten Säuren stabil, gegenüber nichtoxidierenden Säuren auch bei höherer Konzentration. Beim Verreiben zeigte es nicht das Verhalten, wie es für Schichtverbindungen, also für die bisher beschriebenen Arsenide in der ThCr_2Si_2 -Struktur typisch ist.

Vor dem Anfertigen von Röntgenaufnahmen versuchte ich, die beiden Komponenten durch Auslesen unter dem Mikroskop zu trennen. Eine Guinieraufnahme des dunkleren Bestandteils ergab ein sehr linienreiches Diagramm. Ein großer Teil der Reflexe von schwächerer Intensität konnten nach der ASTM-Kartei zugeordnet werden. Ich fand $\beta\text{-Cu}_3\text{As}$ (Metadomeykit) und Cu_5As_2 bzw. $\text{Cu}_{9,5}\text{As}_4$. Aus den restlichen Linien konnte eine tetragonale Indizierung mit innenzentrierter Auslöschung erstellt werden (Tab. VIII.13). Es blieben neun schwache Reflexe übrig, die mit keiner der in diesem System möglichen Verbindungen in Zusammenhang gebracht werden konnten. Die Linien der tetragonalen Zelle zeigten mit leichten Abweichungen wieder die für den ThCr_2Si_2 -Typ übliche Intensitätsabfolge. Infolgedessen wurde nach der Achsverfeinerung der

z-Parameter der mit As besetzten Punktlage berechnet. Es ergaben sich folgende Werte:

Raumgruppe I4/mmm
$a = 4,271(1) \text{ \AA}; c = 10,18(2) \text{ \AA}; c/a = 2,38;$
$V_{EZ} = 185,7 \text{ \AA}^3; d_{r\ddot{o}} = \text{g/cm}^3;$
$z = 0,377; R = 0,14;$

BaCu₂As₂

Gleiche Molanteile BaAs und Cu₂As wurden über Nacht auf 1250 K erhitzt. Dann wurde die Temperatur einen Tag lang auf 1350 K gesteigert. Während dreier Tage wurde langsam 1120 K abgekühlt; anschließend wurde noch zwei Tage getempert und schließlich abgeschreckt. Das Produkt war ein locker gesinterter, blauschimmernder Regulus. Unter der Stereolupe waren sehr kleine säulenförmige Bruchstücke von Einkristallen zu erkennen; die Substanz machte einen homogenen Eindruck. Das mechanische und chemische Verhalten war ähnlich wie bei SrCu₂As₂.

Die Auswertung der Guinieraufnahme (Tab. VIII.14) ergab wieder eine tetragonale Zelle mit Reflexen hkl: $h+k+l = 2n$ und den für den ThCr₂Si₂-Typ zu erwartenden Intensitäten und Achsgrößen. Einige Linien von schwächerer Intensität konnten nicht zugeordnet werden. Nach Verfeinerung und Parameterberechnung erhielt ich folgende Daten:

Raumgruppe I4/mmm
$a = 4,446(5) \text{ \AA}; c = 10,07(1) \text{ \AA}; c/a = 2,26;$
$V_{EZ} = 199,1 \text{ \AA}^3; d_{r\ddot{o}} = 6,91 \text{ g/cm}^3;$
$z = 0,374; R = 0,14;$

IV.2.8 BaZn₂As₂

Für diese Verbindung wurde folgende Stöchiometrie gewählt:



Die Edukte wurden vermengt und im Tammanntiegel in einer

evakuierten Quarzampulle langsam auf 1350 K erhitzt. Während zweier Tage wurde die Temperatur auf 1180 K erniedrigt. Es wurde drei Tage getempert und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Ich erhielt einen hellen, metallisch aussehenden Regulus. Nach dem Zerkleinern konnten im Stereomikroskop Bruchstücke mit mehreren ausgebildeten Kristallflächen beobachtet werden. Das Produkt wurde nur von stark oxidierenden Reagentien angegriffen.

Die Guinieraufnahme ergab ein Diagramm mit 92 Reflexen. Da eine Indizierung der Pulveraufnahme nicht möglich war, wurde ein quaderförmiges Bruchstück für Einkristallaufnahmen ausgelesen. Präzessionsaufnahmen ergaben nach Umindizierung eine orthorhombische Zelle mit folgenden Achsen: $a = 10,04 \text{ \AA}$, $b = 4,23 \text{ \AA}$, $c = 10,95 \text{ \AA}$. In dieser Aufstellung wurden nur Achsreflexe für $h,k,l = 2n$ beobachtet, entsprechend den Raumgruppen Pnma und Pna. Diesen Daten konnten dann die Linien der Guinieraufnahme mit Ausnahme von acht schwachen Interferenzen zugeordnet werden (Tab. VIII.15). In diesem Stadium der Untersuchungen erschien dann eine Veröffentlichung von A. Mewis, in der die Struktur von BaZn_2As_2 beschrieben wurde(22). Da die Mewischen Daten mit meinen übereinstimmten, wurde auf eine weitere Strukturaufklärung verzichtet.

BaZn_2As_2 ist isotyp mit BaCu_2Se_2 und BaCu_2S_2 . Abschließend die genauen Daten der Zelle:

Raumgruppe Pnma
$a = 10,010(1) \text{ \AA}$; $b = 4,246(0) \text{ \AA}$; $c = 10,910(1) \text{ \AA}$;
$V_{\text{EZ}} = 463,7 \text{ \AA}^3$; $d_{\text{rö}} = 5,99 \text{ g/cm}^3$; $Z = 4$;

IV.2.9 Magnesium- Nickel-Pnictide

Das System Magnesium-Nickel-Phosphor

Mg, Ni und roter Phosphor im Molverhältnis 1:2:2 wurden im Korundtiegel unter Vakuum sehr langsam auf 1280 K erhitzt und dann abgeschreckt. Der entstandene metallische Regulus verwitterte langsam an Luft. Auch mit starken Oxidationsmitteln reagierte das Produkt nur langsam. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen ergaben ein sehr linienreiches Diagramm. An Hand der ASTM-Kartei konnte Ni_2P identifiziert werden. Versuche, die restlichen Linien zu indizieren, blieben ergebnislos. Es ist möglich, aber nicht wahrscheinlich, daß ein Teil davon der von A. Mewis (23) beschriebenen Phase $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$ zuzuordnen ist.

Das System Magnesium-Nickel-Arsen

Aus Mg, Ni und As entstand unter denselben Reaktionsbedingungen wie bei dem Ansatz mit Phosphor ein mehrphasiges Produkt. Dabei war in sechseckige Löcher einer hellen, metallisch glänzenden Matrix eine zweite dunklere Substanz eingelagert. Die hellere Komponente war chemisch sehr stabil, während die dunklere bereits mit verdünnten Säuren reagierte. Aus dem Debye-Scherrer-Diagramm ergaben sich NiAs und Mg_3As_2 als Bestandteile des Produkts. Die restlichen 20 Linien konnten nicht indiziert werden.

IV.3 Einlagerungs- und Austauschversuche

Die ThCr_2Si_2 -Struktur ist eine Schichtstruktur. Da die Verbindungen dieses Typs vom mechanischen Verhalten her zum größten Teil Schichtcharakter zeigen, sollte versucht werden, durch Einlagerung zwischen die Schichten eine Aufweitung des Gitters in Richtung der c-Achse zu erreichen. Die reaktivste Komponente im Gitter stellen offensichtlich die Schichten der Erdalkalimetalle dar.

Ich versuchte also, die Erdalkalitionen zu komplexieren. Als Reagens wählte ich Ethylendiamin. Diese Verbindung sollte wegen ihrer relativ starken Basizität und wegen des Chelateffektes in vorliegendem Fall ein guter Komplexbildner sein. Als Substrat verwendete ich SrFe_2As_2 und SrCu_2As_2 . Dabei erwartete ich für SrFe_2As_2 eine Reaktion, während SrCu_2As_2 wegen seines besonderen Bindungszustandes keine Einlagerung erlauben sollte. Beide Verbindungen wurden mit überschüssigem Ethylendiamin in Ampullen eingeschmolzen und im Trockenschrank eine Woche lang auf 390 K erwärmt. Debye-Scherrer-Aufnahmen ergaben jedoch für beide Verbindungen keinerlei Reaktion. Auch ein Versuch, bei dem SrFe_2As_2 einen Tag lang unter flüssigem Ammoniak gehalten wurde, blieb ergebnislos.

Eine andere Möglichkeit, den Schichtcharakter der ternären Phasen für chemische Reaktionen zu nutzen, sollte ein Austausch der Erdalkalitionen untereinander sein. Zu diesem Zweck wurde BaFe_2As_2 in einer Schmelze von metallischem Sr zwei Tage lang erhitzt. Das Produkt wurde mit Methanol ausgewaschen. Die Auswertung einer Debye-Scherrer-Aufnahme ergab jedoch ausschließlich BaFe_2As_2 ; SrFe_2As_2 konnte nicht nachgewiesen werden. Beim umgekehrten Versuch, der Umsetzung von SrFe_2As_2 in Ba, erfolgte eine Zersetzung der Ausgangsverbindung. Die Pulveraufnahme zeigte nur die Reflexe von FeAs, sowie einige zusätzliche Linien, die nicht indiziert werden konnten. Daß ein großer Überschuß von Sr BaFe_2As_2 nicht reduktiv zerstört, ist eigentlich nicht zu erklären.

IV.4 Zusammenfassung und Diskussion

Der Ausgangspunkt meiner präparativen Versuche war eine Phase der Stöchiometrie ET_2As_2 . Die von mir dargestellten und charakterisierten Verbindungen haben mit einer Ausnahme diese Zusammensetzung. Diese Ausnahme betrifft das System Ca-Cu-As, wo statt dessen die schon bekannte hexagonale Phase CaCuAs (17) und die in Abschnitt IV.2.7 beschriebene rhomboedrische Verbindung CaCu_4As_2 entstand.

Die intermetallischen Phasen konnten im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 1250 und 1400 K im geschlossenen System dargestellt werden. Die ternären Arsenide waren dabei in keinem Fall völlig rein. Als Verunreinigungen traten vor allem die binären Übergangsmetallarsenide auf. Außerdem findet man in den meisten Röntgendiagrammen noch einige Linien im d-Wert-Bereich 5 - 3 Å, die in keinem Fall zugeordnet werden konnten. Durch Tempern der Reaktionsprodukte mit überschüssigem Erdalkalimetallen wird der Anteil an Verunreinigungen verringert. Geht man bei der Präparation zu höheren Temperaturen über, erhält man ebenfalls die ternären Arsenide; die Produkte werden jedoch wesentlich inhomogener. Da in offenen Systemen gearbeitet werden muß, können Arsen und die Erdalkalimetalle, die ja bei so hohen Temperaturen schon flüchtig sind, aus dem Reaktionstiegel abdestillieren.

Die Phasen der Stöchiometrie ET_2As_2 kristallisieren fast alle in der tetragonalen ThCr_2Si_2 -Struktur. So existiert für $E = \text{Ba}$ eine durchgehende isotype Reihe von Cr bis Cu. BaZn_2As_2 dagegen hat eine orthorhombische Symmetrie und ist isotyp mit BaCu_2S_2 bzw. BaCu_2Se_2 . Mit V als Übergangsmetall konnte keine definierte Verbindung identifiziert werden. Es wurde allerdings mit ziemlicher Sicherheit keine Phase vom ThCr_2Si_2 -Typ dargestellt.

Mit E = Sr wurde ebenfalls eine homologe Reihe von Cr bis Cu hergestellt. Hier hat aber die Mn-Phase eine andere Struktur. Sie kristallisiert, wie von H. Schäfer (15) und A. Mewis (25) beschrieben, im trigonalen anti-Ce₂O₂S-Typ.

Größere Schwierigkeiten traten bei der Verwendung von Ca als Erdalkalimetall auf. Nur mit Co und Ni erhielt ich Phasen in der tetragonalen Struktur. Die Verbindungen mit Mn und Zn wurden ebenfalls von Schäfer und Mewis untersucht (26). Sie kristallisieren im anti-Ce₂O₂S-Typ. Keine definierten Phasen CaT₂As₂ fand ich für T = Cr, Fe, Cu.

Versuche, ternäre Pnictide mit E = Mg darzustellen, gelangen nicht. Die Produkte dieser Ansätze ergaben sehr komplexe Röntgendiagramme, die in keinem Fall indiziert werden konnten. Eine Darstellung dieser Phasen wurde nicht weiter verfolgt, da in diesem Jahr einige Veröffentlichungen von A. Mewis über ternäre Verbindungen mit Mg, Ca-Ni-P, As erschienen waren (23, 24).

Im folgenden soll nun auf Achslängen, Atomabstände und ihre systematischen Veränderungen innerhalb der isotypen ThCr₂Si₂-Reihen mehr eingegangen werden.

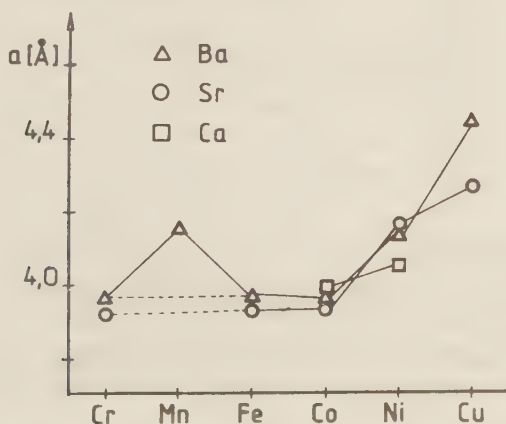


Abb. IV.3: Verlauf der a-Achsen bei den ternären Arseniden vom ThCr₂Si₂-Typ

In den Abb. IV.3 und IV.4 ist der Verlauf der Achsen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung aufgetragen. Wie zu erwarten, vergrößert sich die Zelle, wenn man von Ca zu Ba übergeht. Dieser Effekt wirkt sich weitaus stärker auf die c-Achse aus. Bemerkenswerter ist der Einfluß, den eine Variation des Übergangselements auf die Zellkonstanten ausübt. Die a-Achsen bleiben bei den Cr-, Fe-, und Co-Phasen fast konstant und steigen dann bei Verbindungen mit Ni leicht, bei denjenigen mit Cu stärker an. Viel stärker verändern sich wieder die c-Achsen. Man findet eine Verkürzung von Cr bis Co, die sich zum Cu hin verstärkt fortsetzt. Dieser Verlauf der c-Achsen prägt auch die in Abb. IV.5

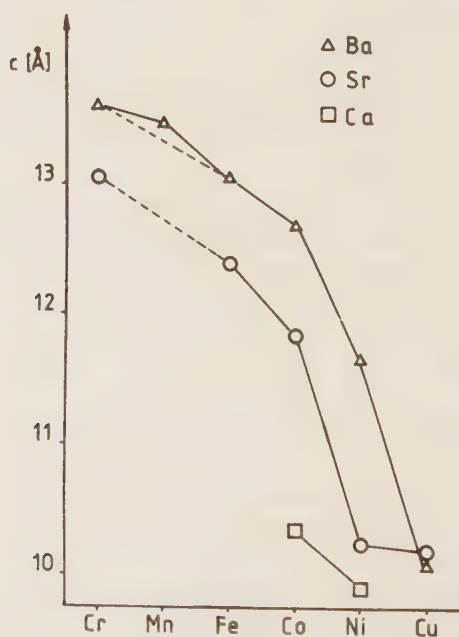


Abb. IV.4: Verlauf der c-Achsen bei den ternären Arseniden vom ThCr_2Si_2 -Typ

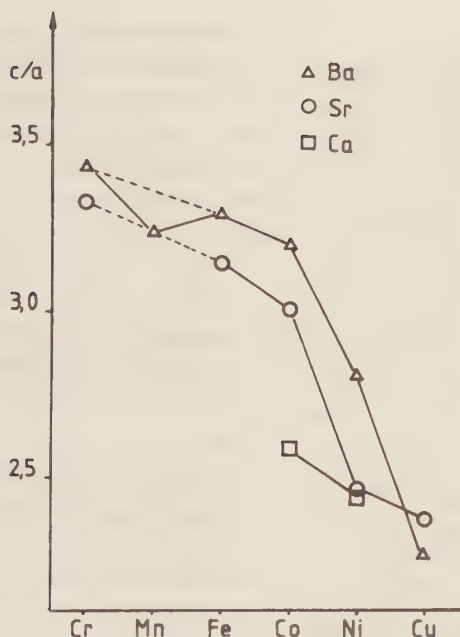


Abb. IV.5: Verlauf der c/a-Verhältnisse bei den ternären Arseniden vom ThCr_2Si_2 -Typ

aufgetragenen c/a-Verhältnisse. Die Stauchung der Elementarzelle wird durch den gegensinnigen Verlauf der a-Achsen noch verstärkt. Das größte c/a-Verhältnis findet man bei BaCr_2As_2 mit 3,43, das kleinste bei BaCu_2As_2 mit 2,26, also bezogen auf den Wert der Cr-Phase eine Abnahme um 34 % innerhalb der isotypen Reihe der Ba-Arsenide.

Die Stauchung der Zelle sollte auch eine Verzerrung der in der Einleitung beschriebenen TAs_4 -Tetraeder bewirken, soweit nicht eine Kompensation durch eine entsprechende Änderung des z-Parameters stattfindet. In Abb. IV.6 sind die in Tab. IV.4 zusammengefaßten und im folgenden diskutierten

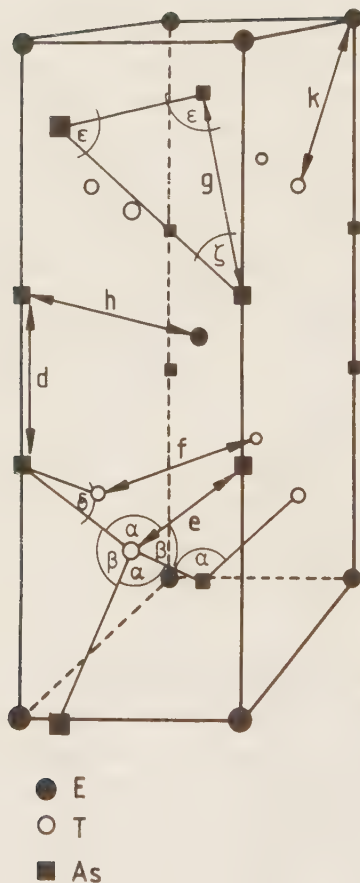


Abb. IV.6:
Atomabstände und Bindungswinkel in der ThCr_2Si_2 -Struktur

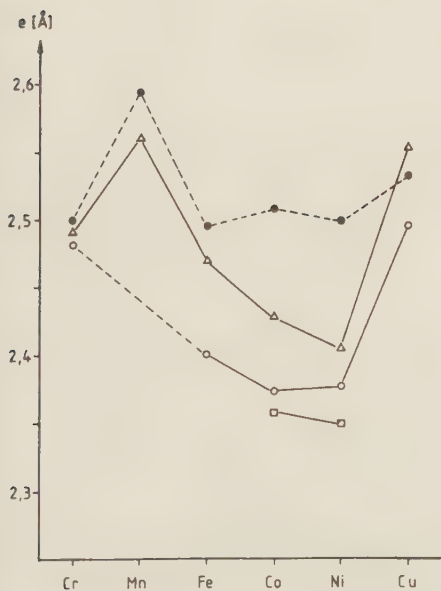
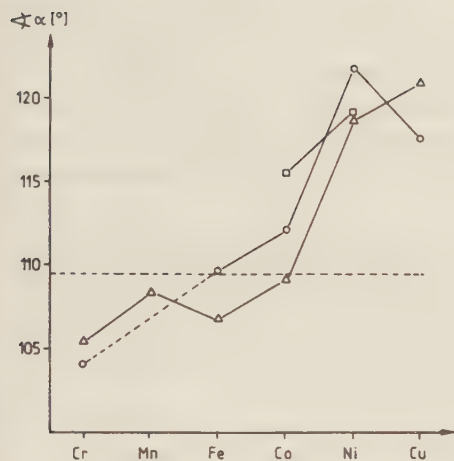
Bindungswinkel und Atomabstände eingetragen. Wegen der Übersichtlichkeit ist in Abb. IV.7 nur jeweils der Tetraederwinkel α angegeben. Der Winkel β hängt mit α über

$$\tan \beta/2 = \sqrt{1 + \frac{2}{\tan^2 \alpha/2}}$$

zusammen. Außerdem ist im Abb. IV.7 noch der ideale Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ eingetragen.

Nur bei SrFe_2As_2 findet man ein nahezu ideales Tetraeder. Bei den Phasen mit $T = \text{Cr, Mn, Fe}$ stellt man eine leichte Streckung in Richtung c-Achse fest, während bei den Cu- und Ni-Verbindungen die Tetraederschichten stark gestaucht werden. Ein Austausch des Erdalkalimetalls hat offensichtlich keinen großen Einfluß auf die untersuchten Winkel.

In Abb. IV.8 sind neben den T-As-Abständen e der ternären Phasen zu Vergleichszwecken noch die Abstände eingetragen, die man durch Addition der Metallradien (nach Goldschmidt) von As und des jeweiligen



Übergangsmetalls erhält. Wie zu sehen, liegen die Werte für die ternären Arsenide mit Cr, Fe, Co, Ni deutlich unter den theoretischen Werten, so daß hier von einer T-As-Bindung mit mindestens teilweise kovalentem Charakter gesprochen werden kann. Die größte Differenz tritt bei den Ni-Verbindungen auf. BaCu_2As_2 ist die einzige Phase, bei der die Summe der Metallradien kleiner als der tatsächliche Atomabstand ist.

Die kürzesten Abstände der Erdalkaliatome, die ja den a-Achsen entsprechen, sind im allgemeinen kürzer als bei den Elementen; nur bei CaNi_2As_2 und BaCu_2As_2 sind sie etwas größer. Die Abstände der Übergangsmetallatome in den ternären Phasen liegen ca. $0,3 \text{ \AA}$ über denen der Elemente.

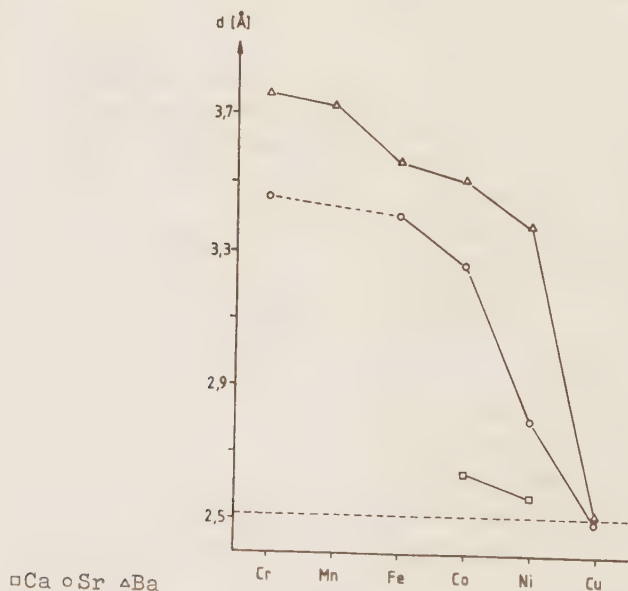


Abb. IV.9: Änderung des As-As-Abstandes d bei den ternären Arseniden vom ThCr_2Si_2 -Typ

Das entscheidende Kriterium für die Erfüllung des Zintl-Konzepts sind die in Abb. IV.9 dargestellten As-As-Abstände d. Wie es die Theorie verlangt, findet man bei den beiden Cu-Phasen Werte von 2,51 und 2,50 Å, die in den ebenfalls in Abb. IV.9 wiedergegebenen Atomabstand im elementaren Arsen entsprechen, so daß man von As-As-Hanteln sprechen kann. Bei allen anderen Verbindungen sind die Abstände deutlich größer. In diesem Punkt unterscheiden sich auch die Ni- und die Cu-Phasen, die sonst in den kristallographischen Daten sehr ähnlich sind.

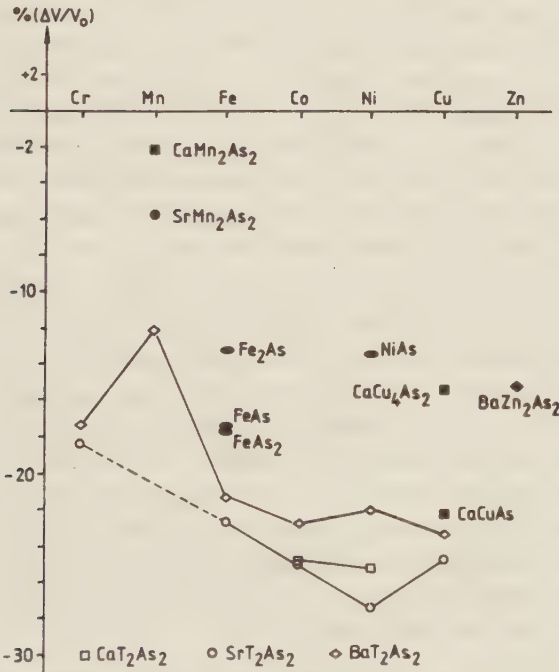


Abb. IV.10: Packungsdichten bei binären und ternären Arseniden

Abb. IV.10 bezieht sich auf die Packungsdichte in den ternären Arseniden vom ThCr_2Si_2 -Typ. Aufgetragen ist die relative Verringerung des Molvolumens in Prozent nach folgender Formel: $100(V - V_0)/V_0$

V_0 ist das Volumen, das sich durch die Addition der Molvolumina der Elemente in den stöchiometrischen Anteilen ergibt, V das Molvolumen der jeweiligen ternären Phase. Mit Hilfe dieser Größe sollte der ionische Bindungsanteil grob abgeschätzt werden können (27). Sie sollte für Legierungen bis ca. -10 % betragen, für Phasen mit Zintl-Charakter -15 bis -25 %, für reine Ionengitter bis -50 %. In der Zeichnung sind neben den Daten der ThCr_2Si_2 -Reihe die Werte von ternären Arseniden mit anderer Struktur sowie von einigen binären Arseniden eingetragen. Demzufolge findet man bei den ternären Phasen im Gegensatz zu den binären im allgemeinen eine Volumenverringerung. Im Vergleich zu anderen ternären Phasen wird in der tetragonalen Struktur eine dichtere Packung, besonders auffällig für SrNi_2As_2 , erreicht. Innerhalb der isotypen Reihen steigt die Packungsdichte von Cr zu Cu.

Eine Ausnahmestellung innerhalb der ternären Phasen ET_2As_2 nehmen offensichtlich die Mn-Verbindungen ein. Die Ca- und die Sr-Phase haben eine trigonale Struktur. BaMn_2As_2 kristallisiert zwar im ThCr_2Si_2 -Typ; die Verbindung unterscheidet sich aber in bezug auf Dichte, c/a-Verhältnis und T-As-Abstand deutlich von den übrigen Ba-Phasen. Der Grund für dieses Verhalten ist wahrscheinlich der relativ große Metallradius des Mn, möglicherweise auch die stabilere d^5 -Elektronenkonfiguration eines hypothetischen Mn^{2+} -Ions. Dieselben Argumente gelten auch für die Zn-Verbindungen, die ebenfalls nicht tetragonal kristallisieren.

Abschließend soll noch berichtet werden, daß Hinweise auf Überstrukturen, wie sie von einigen Autoren vermutet wurden, nicht gefunden werden konnten. Einige Indizierungsversuche mit dieser Absicht wurden mit den sehr linienreichen Pulverdiagrammen von SrNi_2As_2 und SrCu_2As_2 angestellt.

Tab. IV.3: Röntgenographische Daten der ternären Arsenide mit ThCr_2Si_2 -Struktur

	a	c	c/a	V_{EZ}	$d_{\text{rö}}$	d_{ex}
	(Å)	(Å)		(Å ³)	(g/cm ³)	(g/cm ³)
SrCr_2As_2	3,918(3)	13,05(1)	3,33	200,3	5,66	-
BaCr_2As_2	3,963(3)	13,60(1)	3,43	213,6	6,08	-
BaMn_2As_2	4,15 (2)	13,47(2)	3,24	232,6	5,67	5,69
SrFe_2As_2	3,927(6)	12,37(2)	3,15	190,8	6,08	6,15
BaFe_2As_2	3,962(6)	13,04(2)	3,29	204,7	6,47	-
CaCo_2As_2	3,989(3)	10,33(1)	2,59	164,2	6,23	6,28
SrCo_2As_2	3,935(7)	11,83(2)	3,01	183,2	6,44	-
BaCo_2As_2	3,958(5)	12,67(2)	3,20	198,5	6,78	-
CaNi_2As_2	4,053(6)	9,90(2)	2,44	162,7	6,27	6,20
SrNi_2As_2	4,151(6)	10,23(4)	2,46	176,3	6,68	6,89
BaNi_2As_2	4,142(4)	11,65(4)	2,81	199,8	6,72	6,75
SrCu_2As_2	4,271(1)	10,18(2)	2,38	185,7	6,52	-
BaCu_2As_2	4,446(5)	10,07(1)	2,26	199,1	6,91	-

Tab. IV.4: Bindungsabstände und Winkel der ternären Arsenide mit ThCr_2Si_2 -Struktur

	Abstände						Winkel					
	As-As	As-As	T-As	T-T	E-As	E-T	As-T-As T-As-T	As-T-As	T-As-T	As-As-As	As-As-As	
	d (Å)	e (Å)	e (Å)	f (Å)	h (Å)	k (Å)	α (°)	β (°)	δ (°)	ϵ (°)	ζ (°)	
SrCr ₂ As ₂	3,47	4,12	2,42	2,77	3,27	3,81	104,1	112,2	67,8	61,6	65,7	
BaCr ₂ As ₂	3,78	4,12	2,49	2,80	3,38	4,41	105,4	111,5	68,5	61,2	57,5	
BaMn ₂ As ₂	3,75	4,14	2,56	2,94	3,48	3,96	108,4	110,0	70,0	60,3	59,4	
SrFe ₂ As ₂	3,42	3,92	2,40	2,78	3,26	3,67	109,6	109,4	70,6	60,0	60,1	
BaFe ₂ As ₂	3,57	4,07	2,47	2,80	3,32	3,81	106,7	110,9	69,1	60,8	58,3	
CaCo ₂ As ₂	2,64	3,78	2,36	2,82	3,11	3,26	115,5	106,5	73,5	58,2	63,7	
SrCo ₂ As ₂	3,27	3,84	2,37	2,78	3,23	3,55	112,1	108,2	71,8	59,2	61,6	
BaCo ₂ As ₂	3,55	3,95	2,42	2,80	3,31	3,74	109,2	109,6	70,4	60,1	59,8	
CaNi ₂ As ₂	2,58	3,72	2,35	2,87	3,14	3,20	119,2	104,8	75,2	57,0	66,0	
SrNi ₂ As ₂	2,80	3,74	2,38	2,94	3,25	3,29	121,8	103,7	76,3	56,3	67,5	
BaNi ₂ As ₂	3,38	3,82	2,41	2,93	4,14	3,57	118,9	105,0	75,0	57,1	65,7	
SrCu ₂ As ₂	2,51	3,98	2,50	3,02	3,84	3,32	117,6	105,6	74,4	57,5	65,0	
BaCu ₂ As ₂	2,51	4,03	2,56	3,14	3,39	3,36	121,0	104,1	75,9	56,5	67,0	

V. Magnetische Messungen

V.1 Problemstellung

In der Einleitung habe ich mich kurz mit einer Betrachtung der ternären Arsenide als Zintl-Phasen beschäftigt. Es sollte nun möglich sein, mit magnetischen Messungen Aussagen über die Elektronenverteilung und die Bindungszustände in den ternären Pnictiden zu erhalten. Ein eventuelles paramagnetisches Verhalten nach dem Curie-Weiss'schen Gesetz müßte ausschließlich auf die Valenzelektronen der Übergangsmetalle zurückzuführen sein, und man sollte aus der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität auf die Elektronenkonfiguration dieser Atome schließen können.

Ein reines Curie-Weiss-Verhalten war allerdings von vornherein nicht zu erwarten. Vielmehr mußte mit dem Auftreten der verschiedenen kooperativen Phänomene wie Ferro- und Antiferromagnetismus oder des durch Leitfähigkeitselektronen verursachten sogenannten Pauli-Paramagnetismus gerechnet werden (29,30). Zusätzlich war natürlich der diamagnetische Anteil der inneren Elektronen zu berücksichtigen, was besonders bei schwächer magnetischen Verbindungen zu erheblichen Fehlern führen kann. Die Literaturstellen, aus denen diese Daten entnommen werden können (29,31), gehen nämlich alle noch auf die Veröffentlichungen von Klemm (32) zurück. Für Arsen war zudem überhaupt kein Wert zu finden. Er mußte aus den diamagnetischen Suszeptibilitäten der Halogenide und Chalkogenide durch Extrapolation ermittelt werden. Überdies differieren alle diese Daten beträchtlich, je nachdem, ob man einen ionischen oder einen metallischen Zustand zugrunde legt. Außerdem muß man erfahrungsgemäß immer mit dem Auftreten von stark magnetischen Verunreinigungen rechnen. Es kann dann oft nicht mit Sicherheit unterschieden werden, ob die gemessene Suszeptibilität der untersuchten Verbindung, oder

einer nur in Spuren vorhandenen und röntgenographisch nicht mehr nachweisbaren Verunreinigung zuzuordnen ist.

Das Hauptproblem bei der Interpretation meiner Ergebnisse würde also die Unterscheidung der Einflüsse sein, die den gemessenen Werten zugrunde lagen. Trotz der beschriebenen Schwierigkeiten, die - zum Teil - für magnetische Messungen an Pulvern typisch sind, hoffte ich, aussagekräftige Ergebnisse zu bekommen, die zur Lösung meiner Fragestellung beitragen konnten.

V.2 Magnetische Grundgleichungen

Die physikalische Beschreibung für das Verhalten eines Magnetfeldes der Stärke H in einem Stoff mit vorerst nicht näher bestimmten magnetischen Eigenschaften lautet

$$B = \mu_0 (H + J)$$

wobei B die magnetische Induktion innerhalb des Stoffes und J die Magnetisierung desselben bezeichnet. μ_0 ist die Induktionskonstante. Division durch H ergibt

$$B/H = \mu_0 (1 + \chi) \quad \text{mit} \quad \chi = J/H$$

$\frac{B}{\mu_0 H}$ nennt man Permeabilität. Sie gibt das Verhältnis der magnetischen Induktion innerhalb und außerhalb des Stoffes an. Der Proportionalitätsfaktor $(1 + \chi)$ ist eine dimensionslose Stoffgröße, worin χ Volumenssuszeptibilität heißt. Da die magnetischen Messungen (meist) auf Kraftänderungen basieren, verwendet man stattdessen die Massensuszeptibilität χ_m , die man aus

$$\chi_m = \chi/d \quad (d = \text{Dichte})$$

erhält. Multiplikation mit der Molmasse M ergibt die Molsuszeptibilität χ_{Mol} ,

$$\chi_{\text{Mol}} = \chi_m \cdot M$$

die zum Vergleich der magnetischen Eigenschaften verschiedener Substanzen benutzt wird.

V.3 Maßsystem und magnetische Einheiten

Bei der Wahl des Maßsystems entschied ich mich nicht für das früher gebräuchliche und immer noch häufig benutzte CGS-EMU-System, sondern für das jetzt verbindliche SI-System. Dieses System ist in der magnetochemischen Literatur offensichtlich noch nicht sehr verbreitet. Deshalb möchte ich in diesem Abschnitt näher darauf eingehen.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten magnetischen Größen mit ihren Einheiten in beiden Maßsystemen sowie die Umrechnungsfaktoren vom cgs- ins SI-System angegeben.

Tab. V.1: Magnetische Größen und Umrechnungsfaktoren (33, 34)

Symbolbuchstabe Name der Größe	Dimension		Umrechnungsfakt.
	SI	cgs	
B Magn. Induktion	$V \cdot s \cdot m^{-2}$ (Tesla)	$\text{dyn}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Gauß)	10^{-4}
J Magnetisierung	$A \cdot m^{-1}$	$\text{dyn}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1}$	10^3
H Magn. Feldstärke	$A \cdot m^{-1}$	$\text{dyn}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Oersted)	$10^3/4\pi$
χ Volumenssuszept.	1	1	4π
χ_m Massensuszept.	$m^3 \cdot kg^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot g^{-1}$	$4\pi \cdot 10^{-3}$
χ_{Mol} Molsuszept.	$m^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$4\pi \cdot 10^{-6}$
μ Magn. Moment	$A \cdot m^2$	$\text{erg} \cdot \text{Gauß}^{-1}$	10^3

Das SI-System ist eine Weiterentwicklung des MKSA-Systems mit den vier Grundgrößenarten m, kg, s, A. Als Ausgangsgleichung

für die weitere Definition der magnetischen Größen wird die bereits in Abschnitt V.2 angegebene magnetische Grundgleichung verwendet

$$B = \mu_0 (H + J)$$

Im Gegensatz zum cgs-System, wo μ_0 , die Permeabilität des Vakuums, auch magnetische Feldkonstante genannt, definitionsgemäß dimensionslos mit dem Zahlenwert 1 ist, ergibt sich im SI-System als "Induktionskonstante"

$$\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} (\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$$

V.4.1 Diamagnetismus

Das klassische Bohrsche Modell beschreibt das Atom als positiv geladenen Kern, um den negative Elektronen mit der Winkelgeschwindigkeit ω kreisen. Bringt man das Atom in ein Magnetfeld H , so führt die Elektronenbahn eine Präzession um die Richtung von H mit der "Larmor-Frequenz"

$$\Delta\omega = \frac{e \cdot B}{2m} \quad \begin{array}{l} (e = \text{Elementarladung}) \\ (m = \text{Masse des Elektrons}) \end{array}$$

aus. Diesem verschmierten Strom entspricht ein zusätzliches magnetisches Moment, das dem Feld H entgegengerichtet ist und es so schwächt. Bezieht man dieses Modell auf ein Mol Atome, die Elektronen auf verschiedenen Bahnradien R_i enthalten, so erhält man für die Molsuszeptibilität nach Larmor-Langevin:

$$\chi_{\text{Mol}} = -\mu_0 \frac{e^2 N_L}{6m} \sum_i \bar{R}_i^2 \quad (N_L: \text{Loschmidt-Konst.})$$

Diese klassische Beziehung entspricht derjenigen, die aus der Quantentheorie folgt. Hier wird allerdings $\bar{R}_i$ durch eine Mittelung über die Wellenfunktion ψ ersetzt. Dieser in jedem Stoff vorhandene, dem äußeren Feld entgegengerichtete Magnetismus wird Diamagnetismus genannt.

Der diamagnetische Anteil muß bei jeder magnetischen Messung berücksichtigt werden. Das geschieht in guter Näherung durch additive Zusammenfassung der Anteile der einzelnen Komponenten einer Verbindung, die der Literatur entnommen werden können (29, 31). Diese Inkremente haben nun keinen konstanten Wert für jedes Element, sondern sind abhängig vor allem vom Bindungszustand, aber z.B. auch vom Aggregatzustand. Für organische Verbindungen hat u.a. Haberditzl (35) diamagnetische Inkremente der verschiedenen Hybridisierungszustände von C und N erstellt. Die diamagnetischen Suszeptibilitäten sind leider nur teilweise und vor allem nicht für sämtliche Oxidationsstufen veröffentlicht. Alle Tabellen in diesem Zusammenhang basieren noch auf den Artikeln von W. Klemm (32).

So stieß ich auch bei den für meine Verbindungen benötigten Daten auf Schwierigkeiten. Die Werte der Übergangsmetalle sind in allen Oxidationsstufen tabelliert (29). Von den Erdalkalimetallen sind nur die Daten der zweiwertigen Ionen angegeben. Die Suszeptibilitäten für den metallischen Zustand mußten extrapoliert werden. Für As waren überhaupt keine zuverlässigen Angaben zu finden. Die diamagnetische Suszeptibilität wurde schließlich aus den Daten von N und P einerseits und von Br und Se andererseits abgeleitet. Überdies war noch die Frage, ob der Diamagnetismuskorrektur die Suszeptibilitäten für einen ionischen oder einen metallischen Zustand meiner Verbindungen zugrunde gelegt werden sollten, die sich bis zu 50 % unterscheiden können. Nach den ersten magnetischen Messungen, die eher auf einen metallischen Charakter hindeuteten, verwendete ich dann die diamagnetischen Suszeptibilitäten der nullwertigen Elemente.

Die beschriebenen Unsicherheiten bei der Diamagnetismuskorrektur spielen natürlich bei stärker magnetischen Verbindungen keine Rolle. Bei Substanzen, die nur einen schwachen Magnetismus aufweisen, können sie jedoch die Ergebnisse erheblich verfälschen.

V.4.2 Paramagnetismus

Paramagnetismus entsteht durch die magnetischen Momente von ungepaarten Elektronen, ist also vor allem bei Verbindungen der Übergangselemente zu finden. Diese Momente werden beim Anlegen eines äußeren Feldes ausgerichtet und verstärken so dieses Feld. Die Stärke des auf solche Art entstandenen Paramagnetismus sollte temperaturabhängig sein. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Suszeptibilität wurde von Curie experimentell ermittelt. Er lautet

$$\chi_{\text{Mol}} = C/T \quad (\text{Curiesches Gesetz})$$

d.h., daß die Molsuszeptibilität der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor C wird Curie-Konstante genannt und stellt eine charakteristische Substanzgröße dar. Die von Langevin theoretisch abgeleitete Gleichung

$$\chi_{\text{Mol}} = \mu_0 N_L \frac{\mu^2}{3kT}$$

entspricht dem Curieschen Gesetz mit

$$C = \frac{\mu_0 \cdot N_L \cdot \mu^2}{3k}$$

Aus der Quantenmechanik ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bei kleiner Multiplettaufspaltung für die 3d-Metalle der "Nur Spin"-Wert

$$\chi_{\text{Mol}} = \frac{\mu_0 N_L (g \cdot \mu_B)^2}{3kT} [S(S + 1)]$$

Sie geht in die Langevinsche Gleichung über für

$$\mu = g \cdot \mu_B \cdot \sqrt{S(S + 1)}$$

Dabei ist S die Spinquantenzahl. Der Landéfaktor g gibt das gyromagnetische Verhältnis von Drehimpuls zu magnetischem

Moment der Elektronen. μ_B wird angegeben in Einheiten von Bohrschen Magnetonen. Das Bohrsche Magneton μ_B ist durch Naturkonstanten definiert

$$1 \text{ B.M.} = \frac{e \cdot h}{4\pi m} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$$

(h : Plancksche Konstante)

χ_{Mol} bezieht sich auf die Formeleinheit ET_2As_2 , also auf 2T. Dann ergibt

$$\frac{\mu}{2 \cdot \mu_B} = g \cdot \sqrt{S(S+1)} = n_A$$

die effektive Zahl Bohrscher Magnetonen pro T-Atom.

Die bisher angegebenen Gleichungen gelten nur unter der Voraussetzung, daß sich die magnetischen Momente der einzelnen Teilchen gegenseitig nicht beeinflussen. Nimmt man Wechselwirkungen an, so gelangt man zum Curie-Weisssschen Gesetz

$$\chi_{\text{Mol}} = \frac{C}{T - \Theta}$$

bzw. zu seinem Analogon in der neueren Theorie

$$\chi_{\text{Mol}} = \frac{\mu_0 N_L (g \cdot \mu_B)^2}{3k(T - \Theta)} [S(S+1)]$$

Θ nennt man paramagnetische Curie-Temperatur oder Weissssche Konstante. Sie ist wie C eine Stoffkonstante und gibt je nach Größe und Vorzeichen Stärke und Art der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der einzelnen Atome bzw. Ionen wieder.

V.4.3 Kooperativer Magnetismus

Bis jetzt habe ich mich vor allem mit dem Magnetismus beschäftigt, wie er in isolierten Ionen, Atomen und Molekülen auftritt. Da ich es in meiner Arbeit aber ausschließlich mit

Festkörpern zu tun hatte, war es nötig, sich mit magnetischen Erscheinungen zu befassen, die man nur in größeren Kristallverbänden findet.

Pauli-Paramagnetismus

Der Pauli-Paramagnetismus ist eine Eigenschaft von Festkörpern mit nicht vollständig aufgefüllten Bändern, also von metallischen Leitern. Das Zustandekommen dieses Magnetismus soll für die Verhältnisse bei Alkalimetallen unter Annahme des Modells der freien Elektronen von Sommerfeld abgehandelt werden.

N Leitungselektronen besetzen ein $2N$ Zustände umfassendes Energieband gerade zur Hälfte. Dabei sind in den unteren Energiezuständen zwei Elektronen mit entgegengesetzten Spins gekoppelt. Das resultierende magnetische Moment ist also null. Beim Anlegen eines äußeren Feldes stellt sich die eine Hälfte der Spinmomente gegen, die andere in Feldrichtung. Die Energien dieser beiden Hälften unterscheiden sich um den Betrag ΔE .

$$\Delta E = 2\mu_B \cdot B$$

Die Elektronen mit zum Feld parallelem Spin werden energetisch um $\Delta E/2$ abgesenkt, diejenigen mit antiparallelem Spin werden um denselben Betrag angehoben. Infolgedessen liegen die obersten besetzten Zustände der beiden Elektrosorten nicht mehr bei gleicher Energie. Es fließen so viele Elektronen vom oberen zum unteren Niveau ab, bis die obersten besetzten Zustände wieder bei gleicher Energie liegen. Die Gesamtbilanz weist nun mehr Elektronen mit zum Feld parallelem Spin auf. Das Metall ist paramagnetisch.

Die Theorie der freien Elektronen ergibt für die paramagnetische Suszeptibilität des Elektronengases die Gleichung

$$\chi_{\text{Mol}} = 4\mu_0\mu_B^2 \cdot \frac{m \cdot \pi}{h^2} \left(\frac{3z N_L V_M^2}{\pi} \right)^{1/3} \cdot \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 \right]$$

(V_M : Molvolumen, E_F : Fermi-Energie)

Neben diesem Paramagnetismus muß auch noch der Diamagnetismus des Elektronengases berücksichtigt werden, der der Theorie zufolge ein Drittel der paramagnetischen Suszeptibilität ausmacht. Da kT/E_F nur in der Größenordnung von 10^{-3} liegt, geht das zweite Glied der Gleichung (in der eckigen Klammer) gegen 1, so daß dieser Paramagnetismus in erster Näherung temperaturunabhängig ist.

Ferro- und Antiferromagnetismus

Einfache Beispiele für Antiferromagnetika findet man bei Molekülverbindungen. Beispielsweise bildet das Kupfer(II)-acetat-Monohydrat im Festkörper dimere Moleküle, wobei die Cu^{2+} -Ionen in Austauschwechselwirkung stehen. Dieser Wechselwirkung liegt folgende erweiterte Langevinsche Gleichung zugrunde:

$$\chi_{\text{Mol}} = \mu_0 \cdot g_{\text{eff}}^2 \frac{N_L \cdot \mu_B^2}{3kT} \cdot 3 \cdot \frac{\exp\left(\frac{-J_{i,k}}{k \cdot T}\right)}{1 + 3 \exp\left(\frac{-J_{i,k}}{k \cdot T}\right)} + \mu_0 \cdot N \cdot \alpha$$

$N\alpha$ gibt den temperaturunabhängigen paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität, der aus der Van Vleckschen Theorie folgt, wieder. $J_{i,k}$ bezeichnet man als Austauschintegrale. Sie sind ein Maß für die Größe der Wechselwirkung zwischen den Ionen und definiert durch die Beziehung

$$\Delta E = - J_{i,k} S_i S_k$$

wobei S_i , S_k die resultierenden Spindrehimpulsvektoren des i-ten bzw. k-ten Ions sind. J ist auf die Überlappung von

Orbitalen zurückzuführen. Man sieht, daß negativem J , wie in obigen Beispiel, die Spins antiparallel, bei positivem J dagegen parallel gekoppelt sind. Die erste Gleichung geht für $kT \gg J$, also für höhere Temperaturen, in das Curie-Weiss'sche Gesetz über.

Die angegebenen Beziehungen gelten in dieser Form nur für Kopplungen von Ionenpaaren. Man kann sie jedoch verallgemeinert auch für Wechselwirkungen über größere Kristallbereiche anwenden. Man kommt dann zu folgenden Ergebnissen:

Bei den Antiferromagnetika findet man negative Austaschintegrale, evtl. unter Vermittlung dazwischenliegender diamagnetischer Ionen ("Superaustausch"), also gegensinnig gekoppelte Spins. Bei hohen Temperaturen zeigt die Suszeptibilität normales Curiesches Verhalten; sie nimmt mit fallender Temperatur zu. Sobald kT die Größenordnung von J erreicht, sinkt sie mit weiter fallender Temperatur wieder. Der Suszeptibilitätsverlauf zeigt ein Maximum bei der sogenannten Néel-Temperatur.

Die ferromagnetischen Verbindungen haben positive Austauschintegrale, also gleichsinnig gekoppelte Spins. Allerdings erstreckt sich diese Ordnung nur über kleinere Bereiche, die sogenannten Weiss'schen Bezirke. Erst beim Anlegen eines äußeren Feldes werden diese Bezirke magnetisch ausgerichtet, und es resultiert ein äußeres magnetisches Moment. Die Ausrichtung ist von der Stärke des erregenden Feldes abhängig; der Ferromagnetismus ist also feldabhängig. Die Suszeptibilität fällt bei der "Curie"-Temperatur sehr stark ("kooperatives Verhalten"); darüber zeigt die Kurve wieder normales Curie-Weiss-Verhalten.

Tab. V.2 enthält Angaben über die Größenordnungen der in Abschnitt V.4 beschriebenen Arten des Magnetismus.

Tab. V.2: Suszeptibilitätsbereiche der verschiedenen Magnetismen

	Vorz.	χ_{Mol} (m^3/mol)
Diamagnetismus	-	$10^{-11} - 10^{-8}$
Paramagnetismus	+	$10^{-11} - 10^{-6}$
Pauli-Paramagnetismus	+	$10^{-11} - 10^{-8}$
Antiferromagnetismus	+	$10^{-11} - 10^{-6}$
Ferromagnetismus	+	$10^{-7} - 10^1$

V.5 Magnetwaage nach Gouy

Neben einigen Untersuchungen an einer Faraday-Waage, vor allem bei sehr tiefen Temperaturen, wurde der Großteil meiner magnetischen Messungen an einer Gouy-Waage durchgeführt. Deshalb möchte ich in diesem Abschnitt näher auf Meßbedingungen und theoretische Grundlagen dieses Verfahrens eingehen.

Bei der Gouy-Methode wird eine zylindrische Probe in ein inhomogenes Magnetfeld gebracht, und zwar so, daß die Zylinderachse (z-Achse) senkrecht zur Symmetrieachse des Feldes steht. Die Probe endet in dieser Symmetrieachse bei $z = 0$. Dann wird mit einer Waage die Kraft K_z gemessen, die vom Feld auf die Probe in z-Richtung ausgeübt wird.

$$K_z = -\frac{\mu_0}{2} (\chi_P - \chi_L) \int_{H_0}^{H_z} \frac{\delta H^2}{\delta z} dV \quad (29)$$

(χ_L : Volumenssuszeptibilität des die Probe umgebenden Mediums,
 χ_P : Volumenssuszeptibilität der Probe,
 H_0 : max. Feldstärke bei $z = 0$, H_z : Feldstärke am oberen Probenende bei z)

Wenn man $dV = q \, dz$ setzt (q = Querschnitt der Probe) und integriert, erhält man

$$K_Z = (\mu_0/2) \cdot (\chi_P - \chi_L) \cdot q \cdot (H_0^2 - H_Z^2)$$

Den größten Meßeffect erzielt man, wenn das Glied in der letzten Klammer möglichst groß wird; d.h., wenn H_0 sehr groß und H_Z möglichst klein wird; das obere Ende der Probe sollte möglichst bis in den feldfreien Raum ragen ($H_Z = 0$). Außerdem wird im allgemeinen unter Stickstoff gearbeitet, dessen Suszeptibilität vernachlässigbar klein ist, so daß sich obige Gleichung insgesamt zu

$$K_Z = 1/2 \cdot \mu_0 \cdot \chi_P \cdot q \cdot H_0^2$$

vereinfacht.

Wenn man zur Massensuszeptibilität χ_m übergeht, berechnet sich χ_m nach der Gouyschen Methode unter Annahme eines konstanten Querschnitts q , wie er durch das Probengefäß gegeben ist, mit $g = 9,81 \, \text{m/s}^2$ nach der Formel

$$\chi_m = \frac{2 \cdot g \cdot l \cdot \Delta m}{\mu_0 \cdot m \cdot H^2}$$

(l : Länge der Probe, Δm : scheinbare Massendifferenz bei aus- bzw. eingeschaltetem Feld, m : Gesamtmasse der Probe)

An Hand von Abb. V.1 soll die Funktionsweise dieses Geräts beschrieben werden. Die Probe befindet sich in einem Quarzröhrchen. Es ist darauf zu achten, daß sich das untere Probenende genau in der Mitte der Polschuhe, also an der Stelle maximaler Feldstärke befindet. Zur Kompensation des Magnetismus des Gefäßmaterials wird das Probenröhrchen in seiner Länge verdoppelt, so daß es durch das umgekehrte Feld unten reicht. Die Probe ist mit einem Messingkettchen an der einen

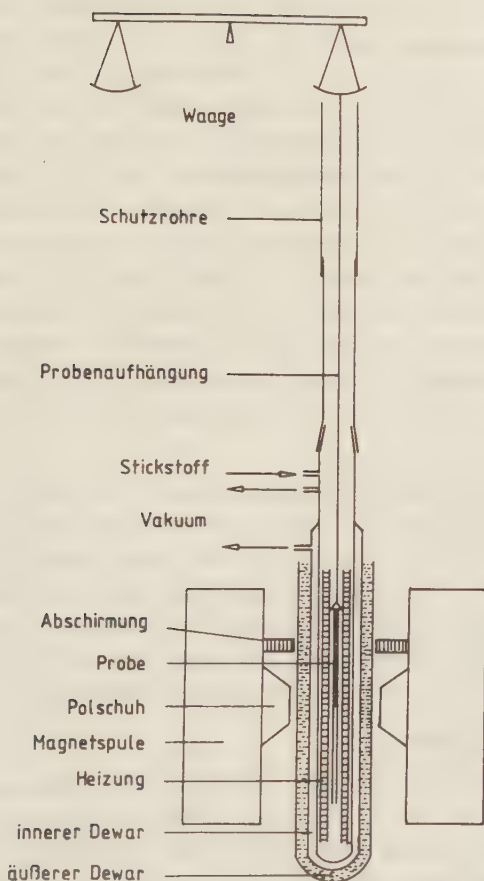


Abb. V.1: Schematischer Aufbau der verwendeten Gouy-Waage
 Waagschale einer zweiarmigen Balkenwaage aufgehängt. Das
 Quarzrohr ist von einer Heizwendel aus Kupfer umgeben. Die
 Temperaturkontrolle erfolgt über ein Kupfer-Konstantan-
 Thermoelement; die Meßtemperatur wird mittels einer Brücken-
 schaltung eingestellt.

An den Probenraum schließt sich der innere Dewar an, der im Normalfall evakuiert ist, im Bedarfsfall aber belüftet werden kann, um einen besseren Wärmeübergang zu erzielen. Dieses System ist noch von einem äußeren Dewar umgeben, der bei Messungen unter Raumtemperatur mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird. Mit dieser Anordnung kann in einem Temperaturbereich von 80 bis 330 K gemessen werden. Das Magnetfeld wird von wassergekühlten Elektromagneten erzeugt. Die Feldstärke ist mit der Stromstärke verstellbar, bei dieser Waage bis zu einem Maximalwert von $6 \cdot 10^5$ A/m. Eine spezielle Form der Polschuhe sorgt für den wünschenswerten steilen Feldgradienten. Insgesamt ist die Genauigkeit dieser Versuchsanordnung ausreichend, um auch diamagnetische Verbindungen zu untersuchen.

In der Gouy-Waage können sowohl Lösungen als auch Pulver untersucht werden. Bei der Messung von Festkörpern können erhebliche Fehler auftreten. Der magnetische Querschnitt q ist nämlich von der Schüttdichte der Probe abhängig. Man kann diesen Fehler durch Normierung der Probenaufbereitung wie z.B. konstante Zeiten für das Verreiben der Pulver verkleinern, allerdings nicht ganz sicher ausschalten.

V.6 Eichung der Magnetwaage

Für die Eichung war es nötig, einen Zusammenhang zwischen der Feldstärke und der Stromstärke des Elektromagneten herzustellen. Dieser Strom kann mit einem Spiegelgalvanometer sehr genau eingestellt werden. Laut der Formel in Abschnitt V.5 benötigt man zu diesem Zweck Substanzen bekannter Suszeptibilität, um die Unbekannte H zu ermitteln. Ich verwendete für die Eichung $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a.; außerdem erfolgte eine Überprüfung der erhaltenen Kurve mit $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Da ich ausschließlich Festkörper untersuchen wollte, benutzte ich auch pulverförmige Eichsubstanzen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. V.2 bzw. in Tab. V.3 dargestellt.

Tab. V.3: Feldstärke H in Abhängigkeit von der Stromstärke I

I (A)	H · 10 ⁻⁵ (A/m)			
	CuSO ₄ · 5H ₂ O	NiCl ₂ · 6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	graphische Mittelung
1	0,65	0,67	0,62	0,58
2	1,16	1,13	-	1,13
3	1,73	-	1,69	1,69
4	2,27	-	-	2,26
5	2,81	2,82	2,75	2,82
6	3,28	-	-	3,28
7	3,67	-	3,58	3,66
8	4,02	4,03	-	3,99
9	4,27	-	-	4,27
10	4,50	-	4,40	4,49
11	4,69	-	-	4,71
12	4,85	4,82	-	4,85
13	4,98	-	4,87	4,99
14	5,13	-	-	5,13
15	5,25	5,22	-	5,26
16	5,37	-	5,28	5,37
17	5,52	5,48	-	5,49
18	5,64	5,60	-	5,60
19	5,72	5,68	-	5,70

Man sieht, daß die Werte für das Kupfersulfat und das Nickelchlorid gut übereinstimmen. Die relativ starke Abweichung des Nickelnitrats erklärt sich aus dem hygroskopischen Verhalten dieser Verbindung.

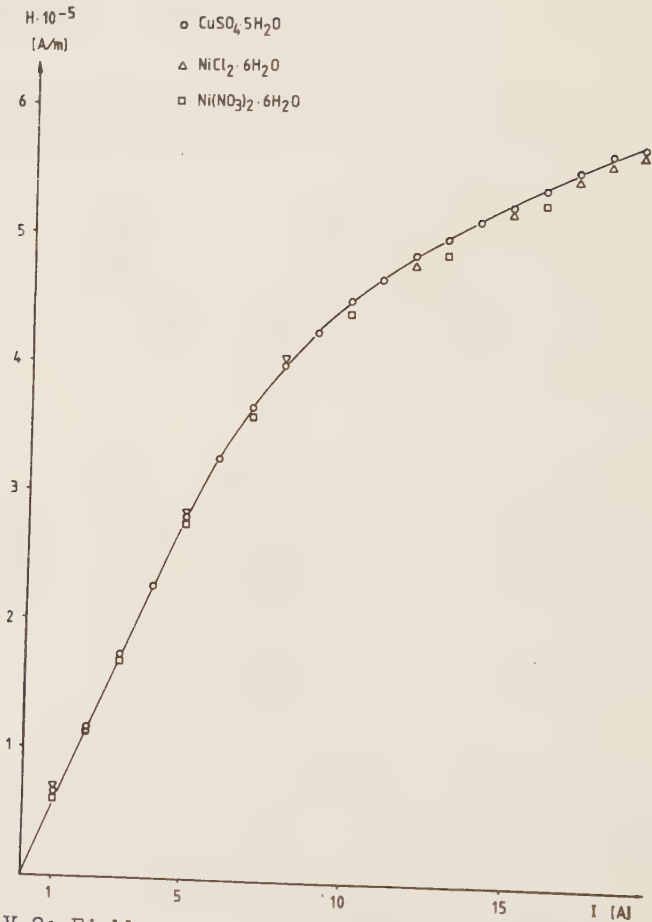


Abb. V.2: Eichkurve der Gouy-Waage

Neben der eigentlichen Eichung, die die maximale Feldstärke H_0 des inhomogenen Feldes bestimmt, wollte ich nun auch den Feldgradienten der beschriebenen Versuchsanordnung näher untersu-

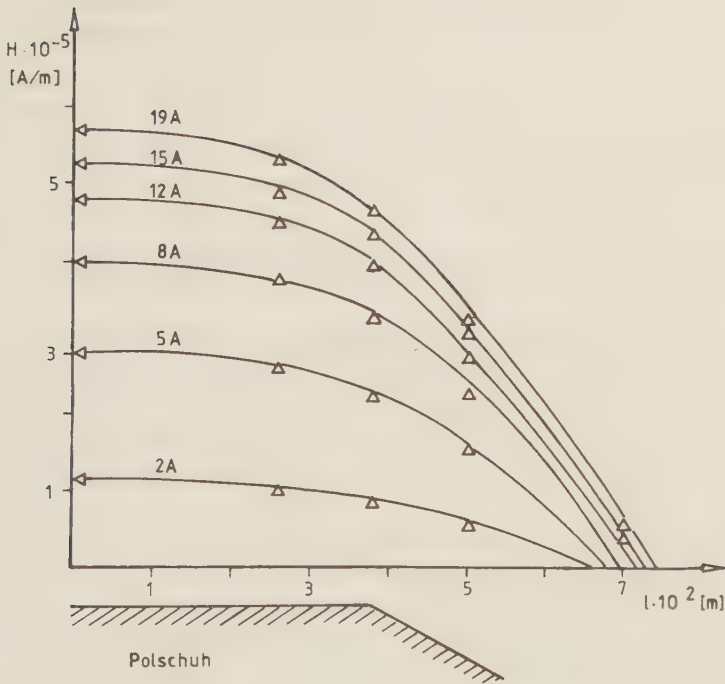


Abb. V.3: Verlauf der Feldlinien in der Gouy-Waage

chen. Dazu war die Festlegung der minimalen Probenhöhe nötig. Außerdem konnte er vielleicht für die Korrektur von feldabhängigen Verunreinigungen nützlich sein.

Zur Ermittlung der Feldstärke in einem bestimmten Abstand von der Mittelachse muß man wieder auf die Gleichungen des Abschnitts V.5 zurückgreifen. Nach Umstellung erhält man

$$H_z^2 = H_0^2 - \frac{2 \cdot g \cdot l \cdot \Delta m}{\chi_m \cdot \mu_0 \cdot m}$$

Die erforderlichen Messungen wurden mit $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Proben verschiedener Länge bei sechs Feldstärken H_0 bzw. Stromstärken I durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. V.3 festgelegt.

Es zeigt sich, daß die Feldstärke unabhängig von H_0 immer in einer Entfernung von 7 cm von der Mittelachse der Polschuhe gegen null geht. Die minimale Probenhöhe beträgt somit ca. 7,5 cm.

V.7 Korrektur bei Verunreinigungen mit feldabhängigem Magnetismus

Bei allen magnetischen Untersuchungen ist das Problem der ferromagnetischen Verunreinigungen zu beachten. Schon in ganz geringen Anteilen können diese Beimengungen durch ihren starken Magnetismus eine totale Verfälschung der Messungen verursachen. Bei den von mir untersuchten ternären Arseniden mußte ich vor allem mit dem Auftreten quaternärer und ternärer Sauerstoffverbindungen rechnen. Gerade Erdalkali-Übergangsmetall-Sauerstoff-Phasen z.B. vom Spinell-Typ sind für ihren starken Magnetismus bekannt und gehören zu den auch aus kommerziellen Gründen am besten untersuchten Systemen. Deshalb legte ich bei der Präparation mein Augenmerk auf sauerstofffreies Arbeiten. Andererseits mußte ich mich aber auch mit der Korrektur des feldabhängigen Teiles des Magnetismus befassen.

Ein theoretischer Ansatz für diese Korrektur wurde von Honda (36) und Knappwost (37) gefunden. Aus den Gleichungen in Abschnitt V.5 ergibt sich unter Berücksichtigung eines ferromagnetischen Anteils im Sättigungsbereich

$$\chi_e \approx \chi_p + 2J_s \frac{q_F}{q} \frac{1}{(H_0 + H_z)}$$

(χ_e : gemessene "effektive" Suszeptibilität, χ_p : feldunabhän-

giger Anteil der Suszeptibilität, q_F : Querschnitt des ferromagnetischen Anteils, J_S : Sättigungsmagnetisierung der ferromagnetischen Komponente)

Mißt man also χ_e als Funktion der Feldstärke und trägt sie gegen $1/(H_0 + H_Z)$ auf, so erhält man eine Gerade, die beim Schnittpunkt mit der Ordinate ($H = \infty$) die wahre Suszeptibilität χ_p liefert. Die angegebene Gleichung wurde ursprünglich für Volumensuszeptibilitäten entwickelt. Sie ist jedoch im extrapolierten Bereich ohne weiteres auch für Massen- bzw. Molsuszeptibilitäten gültig.

In meiner Arbeit habe ich häufig eine andere Extrapolation benutzt, die sich ergibt, wenn man obige Gleichung mit $(H_0 + H_Z)$ multipliziert. Man trägt $\chi_e \cdot H$ gegen H auf und erhält χ_p als Steigung einer Geraden. Die Resultate beider Methoden stimmten im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Es war nun die Frage, ob die zweite Extrapolation auch physikalisch zu begründen ist. Das Problem ist nämlich, daß die mit der Gouy-Waage bestimmte scheinbare Suszeptibilität χ_e auch Anteile aus Probenbereichen ohne Sättigungsmagnetisierung enthält, wenn ferromagnetische Verunreinigungen enthalten sind. Man kann dann aber die grundlegende Kraftgleichung der Gouy-schen Waage anders interpretieren

$$K_Z = \mu_0 / 2 \cdot q \int_{H_0^2}^0 \chi_e \cdot dH^2 = \mu_0 / 2 \cdot q \cdot \bar{\chi}_e \cdot H_0^2$$

wobei $\bar{\chi}_e$ einen über H^2 gemittelten Wert der feldabhängigen Suszeptibilität χ_e darstellt. Durch die Integration über H^2 wird der Anteil bei höheren Sättigungsfeldstärken stärker berücksichtigt, was sich, wie später erörtert, vorteilhaft auswirkt. Multiplikation von $\bar{\chi}_e$ mit H ergibt die Magnetisierung $\bar{J}_e$. $\bar{J}_e$ setzt sich additiv zusammen aus einem ferro- und einem pa-

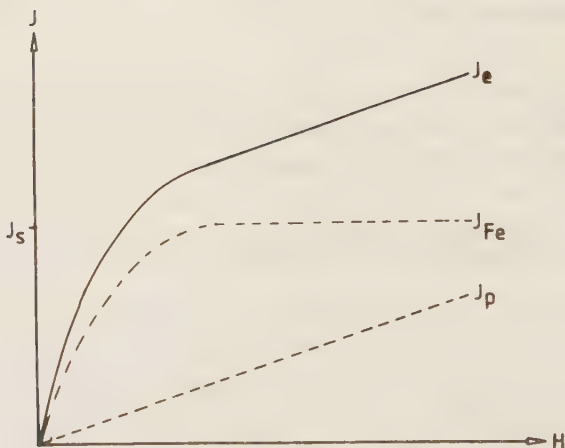


Abb. V.4: Schematische Darstellung des Verlaufs der Magnetisierungskurven in Abhängigkeit von der Feldstärke

paramagnetischen Anteil wie in Abb. V.4 dargestellt. Die paramagnetische Suszeptibilität ist feldunabhängig. Mit $J = \chi \cdot H$ erhält man für den paramagnetischen Anteil der Magnetisierung eine Gerade mit der Steigung χ_p . Da die Sättigungsmagnetisierung J_s feldunabhängig ist, ergibt die Addition der beiden Magnetisierungskurven eine dritte Funktion, die im Bereich der Sättigungsmagnetisierung des Ferromagnetikums linear verläuft. Die Steigung dieses Teils der Kurve entspricht wiederum χ_p . Diese Extrapolation hat gegenüber der Knappwostschen den Vorteil, daß infolge der direkten Auftragung von H der lineare Bereich größer ist, was sowohl die graphische als auch die rechnerische Auswertung erleichtert.

V.8 Versuche zur Verbesserung der Korrektur des Ferromagnetismus

Beide beschriebenen Extrapolationen sind nur dann richtig, wenn das Feld stark genug für eine Sättigung des Ferromagnetismus ist. Das ist jedoch in der Gouy-Waage nicht der Fall, da im schwächsten Teil des inhomogenen Feldes die Sättigungsmagnetisierung nie erreicht werden kann. Ich habe nun den zu erwartenden Fehler an Hand einer Messung von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dem 0,046 Gewichtsprozent metallisches Nickel zugesetzt worden waren, untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbn. V.5 zu sehen.

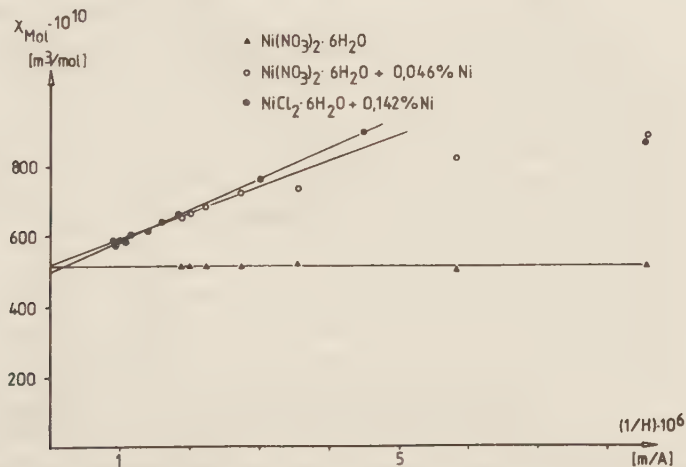


Abb. V.5.a: Feldabhängigkeit der Molsuszeptibilität in der Gouy-Waage ($\chi = f(1/H)$)

▲ reines Nickelnitrat

○ mit Nickel verunreinigtes Nickelnitrat

● mit Nickel verunreinigtes Nickelchlorid mit verkürzter Probenlänge

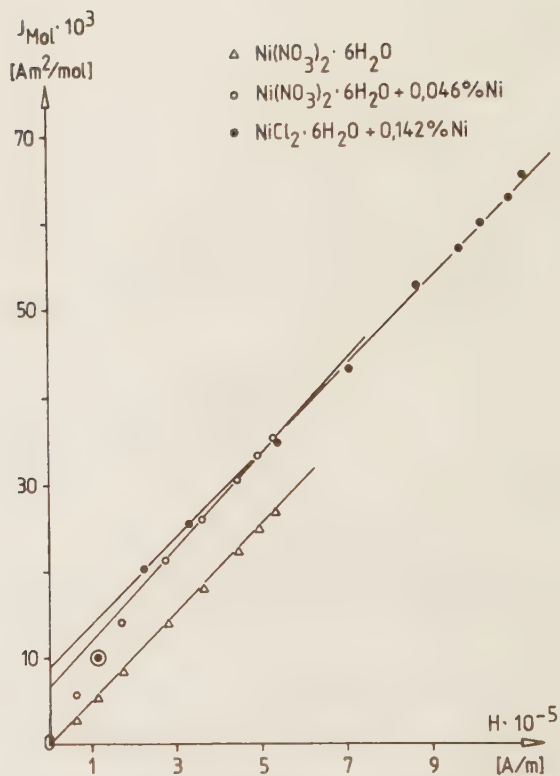


Abb. V.5.b: Feldabhängigkeit der Molmagnetisierung in der Gouy-Waage ($J = f(H)$)

Δ reines Nickelnitrat

$\circ$ mit Nickel verunreinigtes Nickelnitrat

$\bullet$ mit Nickel verunreinigtes Nickelchlorid mit verkürzter Probenlänge

Es ist deutlich zu sehen, daß beide Kurven im Falle ferromagnetischer Verunreinigungen nur bei höheren Feldstärken linear verlaufen. In Tab. V.4 sind die Ergebnisse aller Messungen, die sich mit einer Verbesserung der Ferromagnetismuskorrektur befassen, zusammengestellt. Die Suszeptibilitäten wurden durch Ausgleichsrechnung des linearen Teils der Kurven ermittelt. Die in der Tabelle angegebenen r^2 -Werte stellen ein Maß für die Güte der Anpassung an eine Gerade dar.

V.8.1 Messungen mit verkürzter Probenlänge

Um die gesamte Probe in ein Feld zu bringen, das ausreichend stark für die Sättigung einer ferromagnetischen Verunreinigung ist, muß man nur die Probenhöhe verringern. Das führt allerdings auch zu einer Verkleinerung der scheinbaren Massendifferenzen, die man ja mißt, also zu einer Vergrößerung des Meßfehlers. Infolgedessen ist dieses Verfahren nur bei relativ stark paramagnetischen Verbindungen anwendbar.

Ich untersuchte diese Möglichkeit an Hand einer Probe von $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dem 0,142 Gewichtsprozent Ni zugesetzt worden waren. Die Probenlänge betrug 2,75 cm. Die Stärke des inhomogenen Feldes in dieser Höhe bei verschiedenen Stromstärken wurde aus Abb. V.3 entnommen die Ergebnisse der Messung sind ebenfalls in Abbn. V.5 und in Tab. V.4 festgehalten. Der lineare Kurventeil ist bei beiden Arten der Auftragung deutlich verlängert; die Genauigkeit der Extrapolation erhöht sich.

V.8.2 Kompensationsmethode

Eine andere Möglichkeit für eine verbesserte Korrektur der feldabhängigen Verunreinigungen liegt in der Meßanordnung der Gouyschen Waage begründet. Man kann nämlich die untere leere Hälfte des Probenröhrchens ebenfalls füllen. Verwen-

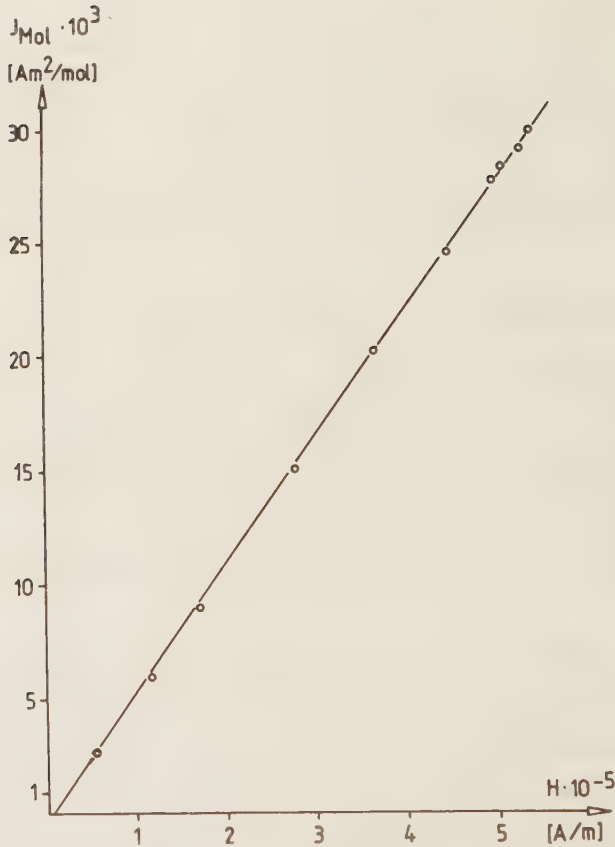


Abb. V.6: Feldstärkeabhängigkeit der Molmagnetisierung bei Kompensation einer ferromagnetischen Verunreinigung

det man oben und unten gleiche Substanzen, ist die scheinbare Massendifferenz natürlich null. Man kann jedoch die untere Hälfte mit der gleichen ferromagnetischen Verunreinigung füllen, wie sie die zu untersuchende Probe enthält. Ist nun der magnetische Querschnitt q des Ferromagnetikums sowie die Pro-

benlänge oben und unten gleich, so wird der ferromagnetische Anteil bei der Messung kompensiert. Man erhält nur den paramagnetischen Teil der Suszeptibilität.

Um diese Kompensation zu erreichen, muß man mehrere Voraussetzungen beachten. Das Ferromagnetikum muß unten auf den gleichen Volumenanteil verdünnt werden. Die Suszeptibilität des Verdünnungsmittels sollte genau bekannt bzw. möglichst klein sein; am besten verwendet man diamagnetische Verbindungen. Außerdem sollte die Schüttdichte der Probe und des Verdünnungsmittels gleich sein. Vorher muß der Anteil an Ferromagnetikum analytisch bestimmt werden. Diese Methode ist also nur anwendbar, wenn eine bekannte Verunreinigung in größeren Mengen vorliegt. Bei ihrer Anwendung empfiehlt es sich, zusätzlich noch Messungen bei verschiedenen Feldstärken durchzuführen und eine der vorher beschriebenen Extrapolationen anzuschließen.

In Tab. V.4 und in Abb. V.6 sind die Ergebnisse einer Kompensationsmessung dargestellt. Die untersuchte Substanz war $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; als Verdünnungsmittel wurde KCl verwendet. Als ferromagnetische Verunreinigung wurden oben und unten je 0,126 Gewichtsprozent metallisches Nickel zugesetzt.

Die Kurve verläuft wie erwartet über den ganzen Feldstärkenbereich linear. Allerdings geht sie nicht genau durch den Ursprung, was zwei Ursachen haben kann. Entweder wurde keine genaue Kompensation erreicht, oder die Mitte des Probenröhrchens befand sich nicht an der Stelle maximaler Feldstärke.

Tab. V.4: Molsuszeptibilitäten von Ni-Verbindungen
in der Gouy-Waage

	χ_{Mol} gegen $1/H$		J_{Mol} gegen H		Literatur
	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^9$	r^2	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^9$	r^2	
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$					
rein	51,5	0,9999	51,0	0,9999	54,0
+ 0,046 % Ni	55,3	0,9961	55,2	0,9995	
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$					
+ 0,142 % Ni	49,5	0,9980	50,4	0,9991	53,3
Probenhöhe 2,75 cm					
+ 0,126 % Ni					
Kompensation	55,4	0,9822	54,6	0,9887	

V.9 Untersuchungsergebnisse

V.9.1 Verbindungen mit temperaturunabhängigem Magnetismus

SrCu_2As_2

SrCu_2As_2 ist, wie in Abb. V.7 zu sehen, diamagnetisch. Die Suszeptibilität ist im gesamten gemessenen Temperaturbereich praktisch konstant. Die Korrektur für ferromagnetische Verunreinigungen ist hier nur eine grobe Näherung, da infolge des äußerst schwachen Magnetismus der relative Wägefehler ziemlich groß ist, was sich in starken Abweichungen bei den für die Extrapolation benötigten Geraden bemerkbar macht.

Nach der Korrektur für den Diamagnetismus resultiert eine schwache positive Suszeptibilität von $0,75 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$. Sowohl die Größenordnung des Magnetismus als auch seine Temperaturunabhängigkeit deuten darauf hin, daß er ausschließlich von Elektronen in Leitungsbändern verursacht wird. Das heißt, daß Cu in dieser Verbindung diamagnetisch ist, also

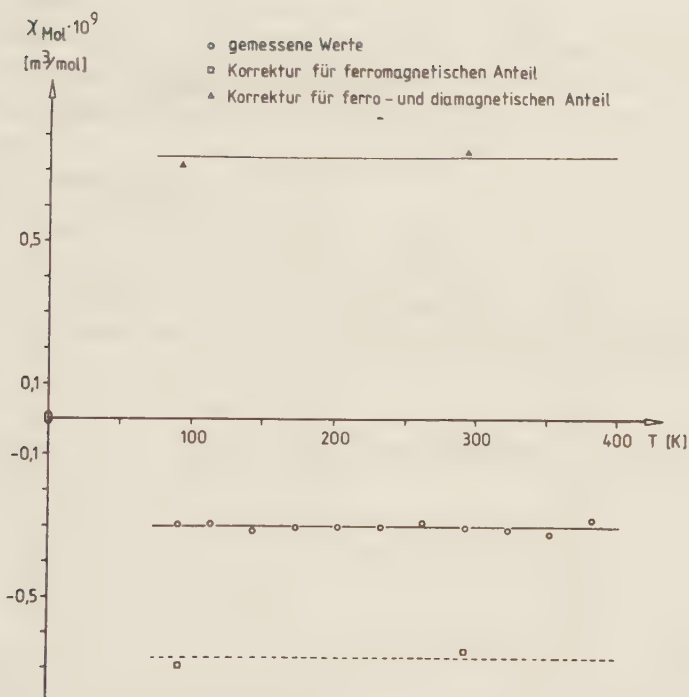


Abb. V.7: SrCu_2As_2 : Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

d^{10} -Konfiguration hat, wie es der formalen Oxidationsstufe +1 entspricht. Die magnetische Messung führt also zum selben Ergebnis wie die kristallographischen Befunde: SrCu_2As_2 verhält sich entsprechend dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept.

BaCu_2As_2

Wie in Abb. V.8 zu sehen, zeigt BaCu_2As_2 ein ähnliches magnetisches Verhalten wie die isotype Sr-Verbindung. Allerdings ist bei der Phase mit Ba der feldabhängige Anteil der Suszeptibilität erheblich größer, nämlich ca. 80 % der gemessenen

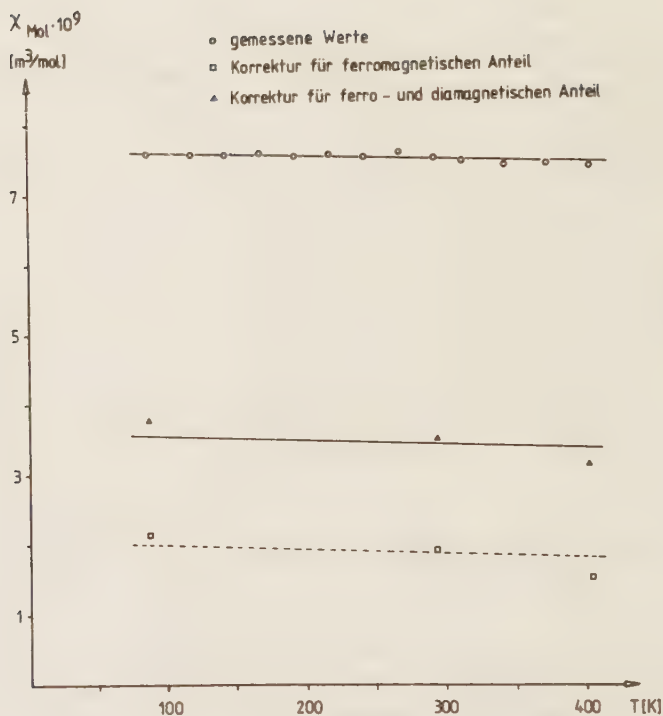


Abb. V.8: BaCu_2As_2 : Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

Werte. Nach der Korrektur für den ferro- und diamagnetischen Anteil erhält man Suszeptibilitäten von $3,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$, also viermal so groß wie bei SrCu_2As_2 . Einen solchen Anstieg des Magnetismus kann man in der isotypen Reihe der ternären Arsenide vom ThCr_2Si_2 -Typ beim Übergang von der Sr- zur Ba-Verbindung immer feststellen, soweit die Temperaturkurven bei der Phasen qualitativ ähnlich verlaufen. Die Suszeptibilität ist bei BaCu_2As_2 immer noch so klein, daß sie den Leitungsselektro-

nen zugeschrieben werden kann. Das wird auch durch die Temperaturunabhängigkeit des Magnetismus bestätigt. Man kommt also bei BaCu_2As_2 auf Grund des magnetischen Verhaltens bezüglich des Bindungszustandes zu den gleichen Folgerungen wie bei SrCu_2As_2 .

BaZn_2As_2 (BaCu_2S_2 -Typ)

Bei der Messung in der Gouy-Waage zeigte BaZn_2As_2 einen sehr schwachen Diamagnetismus, der mit steigender Temperatur leicht abnahm (Abb. V.9). Eine Messung bei mehreren, also niedrigeren Feldstärken war aus diesem Grund nicht möglich, also

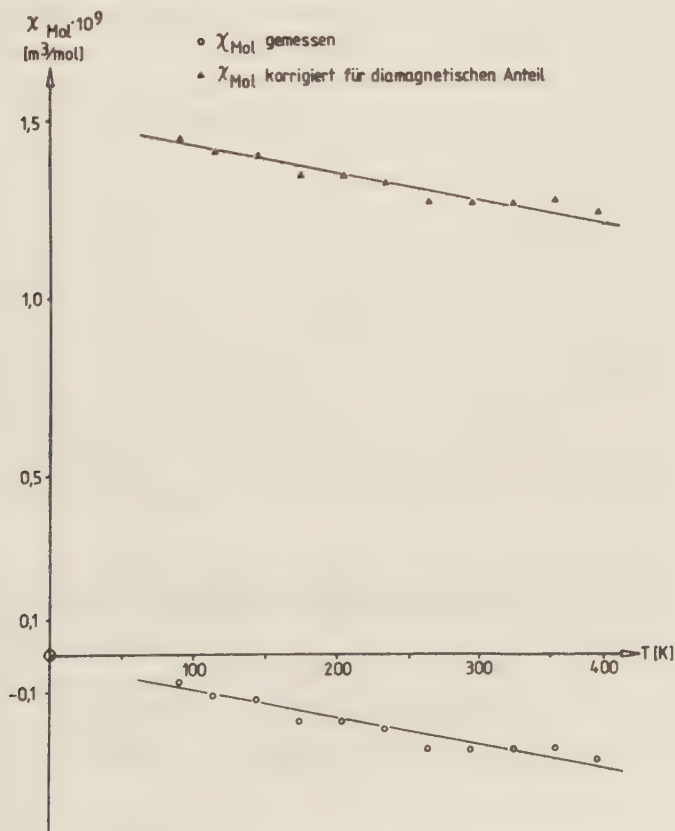


Abb. V.9: BaZn_2As_2 : Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

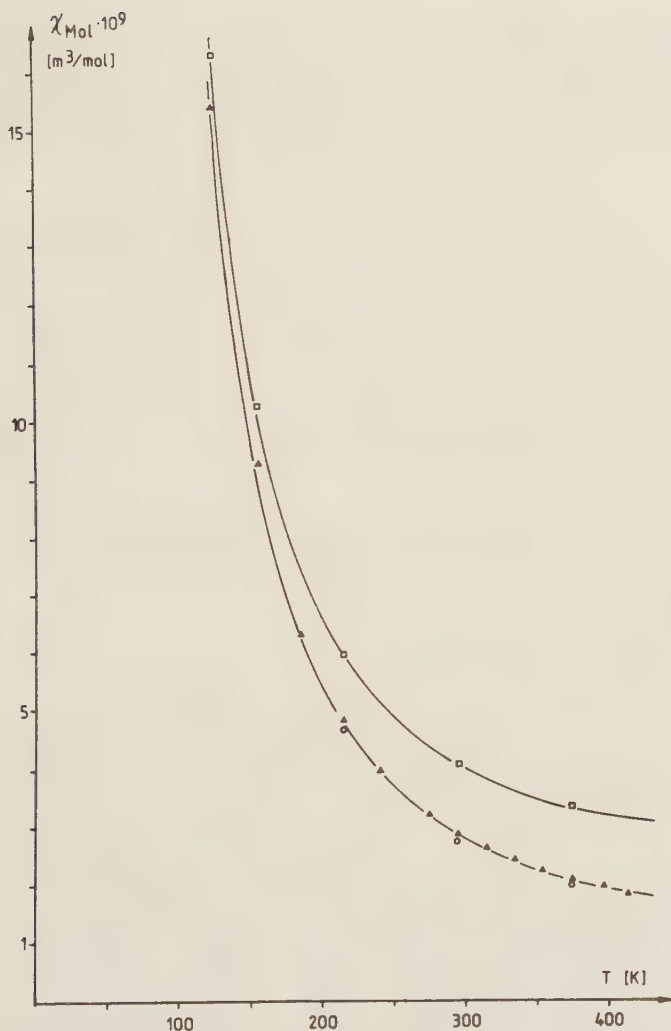
auch keine Korrektur für einen feldabhängigen Anteil der gesamten Suszeptibilität. Nach Berücksichtigung des diamagnetischen Inkrements ergibt sich eine paramagnetische Suszeptibilität von $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$. Die Größenordnung der Suszeptibilität sowie ihre geringe Temperaturabhängigkeit deuten wieder auf Pauli-Paramagnetismus. Dieses magnetische Verhalten ist für eine ternäre Phase mit Zn als Übergangselement zu erwarten.

V.9.2 Verbindungen mit Curie-Weiss-(ähnlichem)-Verhalten

CaCo_2As_2

CaCo_2As_2 ist die einzige von den Verbindungen mit ThCr_2Si_2 -Struktur, die Curie-Weiss-Verhalten zeigt. Die Temperaturkurve zeigt den typischen Verlauf, nämlich einen starken Anstieg der Suszeptibilität zu tieferen Temperaturen hin. Die feldabhängige Komponente des Magnetismus war bei dieser ternären Phase sehr klein (s. Abb. V.10). Die Auftragung der reziproken Molsuszeptibilitäten gegen die Temperatur ergibt eindeutig eine Gerade (Abb. V.11). Bei der Berechnung des effektiven magnetischen Moments aus der Steigung dieser Geraden erhielt ich einen Wert von $1,0 \pm 0,1 \text{ B.M.}$. Für die "Nur-Spin"-Näherung mit $g = 2$ entspricht das einer formalen Spinquantenzahl S von ca. 0,21. Dieser Wert stimmt in etwa mit dem von A. Kjekshus (38) für CoAs beobachteten von 0,26 überein. Die Weiss'sche Konstante Θ liegt bei $+80 \pm 20 \text{ K}$. Bei noch tieferen Temperaturen ist ein ferromagnetisches Verhalten denkbar.

Auf die Untersuchung von SrCo_2As_2 und BaCo_2As_2 in der Gouy-Waage wurde wegen der starken Verunreinigung dieser Phasen mit CoAs verzichtet.



Δ gemessene Werte

○ Korrektur für ferromagnetischen Anteil

□ Korrektur für ferro- und diamagnetischen Anteil

Abb. V.10: CaCo_2As_2 : Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

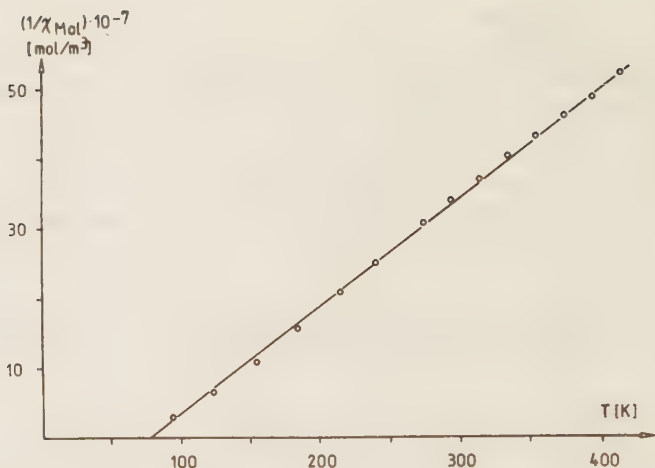


Abb. V.11: CaCo_2As_2 : Reziproke Molsuszeptibilitäten korrigiert für Ferro- und Diamagnetismus

SrMn_2As_2

SrMn_2As_2 ist die einzige ternäre Phase in der trigonalen anti- $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ -Struktur, die von mir dargestellt und im Hinblick auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht wurde. Dabei bereitete das als Verunreinigung beigemennte MnAs große Schwierigkeiten. MnAs ist ferromagnetisch mit einem Curie-Punkt von 318 K (40). Der starke Magnetismus von MnAs unterhalb des Curie-Punkts hatte eine seitliche Auslenkung des Probenröhrchens zur Folge, wodurch das freie Schwingen der Waage behindert wurde. Dieser Effekt verstärkte sich mit steigender Suszeptibilität bis zur völligen Blockierung der Waage. Infolgedessen konnte unter Raumtemperatur nur bei immer niedrigeren Feldstärken und schließlich überhaupt nicht mehr gemessen werden. Auch längere Versuche zur genaueren Zentrierung des Probengefäßes brachten keine Besserung. Auf Grund dieser Schwierigkeiten sind die Meßpunkte bei tieferen

Temperaturen sowie die gerade in diesem Fall besonders wichtige Korrektur für ferromagnetische Verunreinigungen mit erheblichen Fehlern behaftet, so daß die Ergebnisse mit großer Vorsicht betrachtet werden müssen.

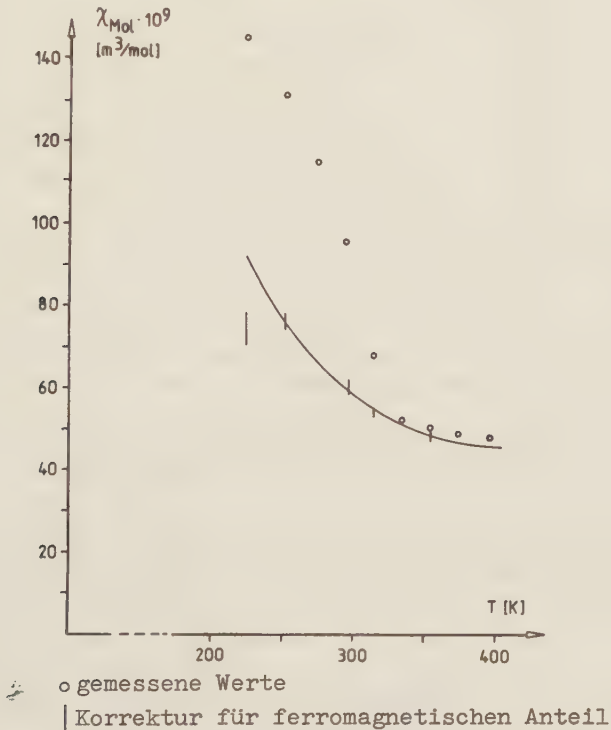


Abb. V.12: SrMn_2As_2 : Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

In Abb. V.12 ist der Verlauf der Molsuszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Betrachtet man die unkorrigierten Werte, so ist deutlich der Curie-Punkt des ferromagnetischen MnAs zu erkennen. Die korrigierte Kurve hat im

wesentlichen den für Paramagnetika typischen Verlauf.

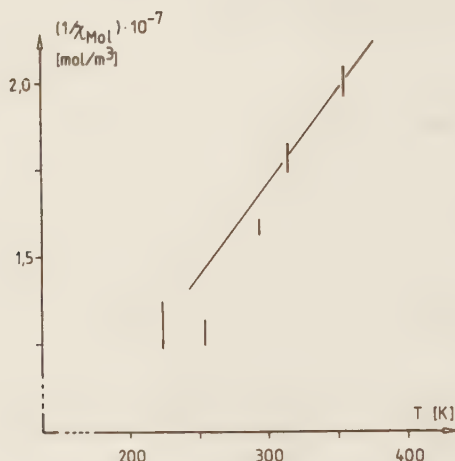


Abb. V.13: SrMn_2As_2 : Reziproke Molsuszeptibilitäten korrigiert für Ferro- und Diamagnetismus

Trägt man jedoch die reziproken Molsuszeptibilitäten gegen die Temperatur auf (Abb. V.13), erhält man keine Gerade, sondern eine etwas gekrümmte Kurve. Die Ursache der Krümmung ist wahrscheinlich eine ungenügende Ferromagnetismuskorrektur. Legt man unter dieser Annahme durch die Meßpunkte über 318 K eine Gerade, so ergibt sich aus deren Steigung ein ungefähres magnetisches Moment von 1,2 B.M. pro Mn-Atom. Diese Zahl ist jedoch bei den großen Korrekturtermen sehr unsicher; bei niederen Temperaturen zeigt die Verbindung wahrscheinlich einen kooperativen Magnetismus.

Wegen der zu erwartenden Schwierigkeiten bei den magnetischen Messungen wurde auf die Präparation und Untersuchung von CaMn_2As_2 und BaMn_2As_2 verzichtet, zumal die Struktur dieser Verbindungen bereits bekannt war.

VIII.9.3 Phasen mit magnetischen Umwandlungspunkten

SrFe₂As₂

Von allen ternären Phasen wurde diese Verbindung am ausführlichsten untersucht. Neben den üblichen Gouy-Daten standen dabei Daten aus Messungen nach Faraday für einen Temperaturbereich von 4 bis 300 K zur Verfügung. Der Zweck dieser Messung war es, den Suszeptibilitätsverlauf unterhalb des Sprungpunktes, der bei allen in diesem Abschnitt beschriebenen Verbindungen beobachtet wurde, genauer zu verfolgen.

Die Ergebnisse beider Messungen stimmen qualitativ überein (Abb. V.14). Es fällt auf, daß die Suszeptibilitäten der Faraday-Messung wesentlich niedriger liegen. Der Unterschied ist so groß, daß er nicht durch Meßfehler wie z. B. ungenügende Ferromagnetismuskorrektur oder fehlerhafte Eichung erklärt werden kann. Bei der Messung nach Gouy wurde in N₂-Atmosphäre gearbeitet, bei der Faraday-Messung dagegen im Hochvakuum. Da die Probe beim Evakuieren ein Prozent ihres Gewichtes verlor, wird dieser Suszeptibilitätsunterschied möglicherweise durch adsorbierte Stoffe wie Wasser oder Sauerstoff verursacht. Eine derartige Änderung der Suszeptibilität findet man z. B. bei γ -Fe₂O₃ (41). Außerdem wurde die Faraday-Messung erst eineinhalb Jahre nach der Gouy-Messung durchgeführt, so daß die Probe während dieser Zeit ihr magnetisches Verhalten geändert haben könnte.

Die folgenden Zahlenangaben beziehen sich im Tieftemperaturteil auf die Faraday-, im Hochtemperaturteil auf die Gouy-Messung. Bei beiden Methoden fällt die Ferromagnetismuskorrektur nicht sehr stark ins Gewicht. Die Suszeptibilität fällt zunächst linear zu tieferen Temperaturen ab. Bei 400 K hat sie einen Wert von $9,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$, bei 220 K von $7,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$. Bei ca. 215 K hat die Kurve einen scharfen Knick. Die Suszeptibilität sinkt zunächst schnell, dann langsamer auf $4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ bei 100 K. Dann steigt sie wieder an bis auf

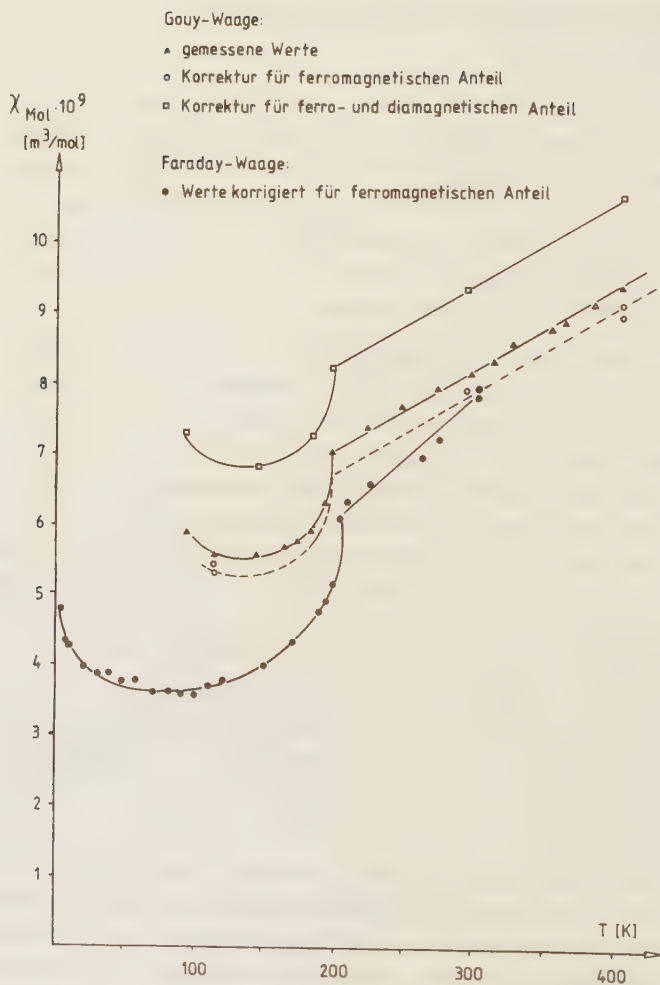


Abb. V.14: SrFe_2As_2 : Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität
 $5,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ bei 4 K. Die Suszeptibilitätsabnahme während
des Sprungs beträgt bei der Gouy-Messung $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$, bei
der Faraday-Messung $2,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$.

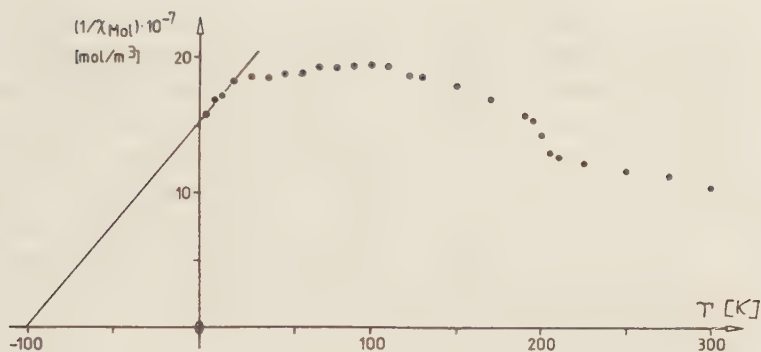
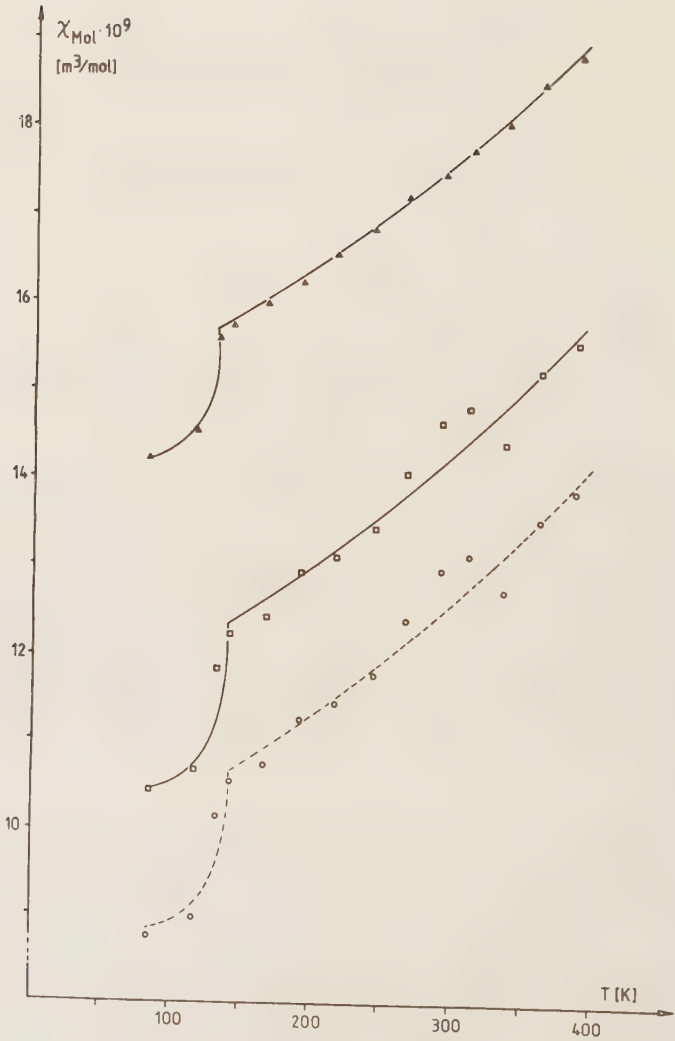


Abb. V.15: SrFe_2As_2 : Reziproke Molsuszeptibilitäten korrigiert für Ferro- und Diamagnetismus

Trägt man die reziproken Molsuszeptibilitäten gegen die Temperatur auf, sieht man, daß die Meßpunkte von 4 bis 20 K eine Gerade ergeben. Nach Anwendung des Curie-Weisssschen Gesetzes erhält man ein magnetisches Moment von 0,33 B.M. pro Fe-Atom sowie eine Weissssche Konstante $\Theta = -104 \text{ K}$. Eine Interpretation dieser Werte ist schwierig; eigentlich bleibt als Deutung nur übrig, eine paramagnetische Verunreinigung zu vermuten, die sich erst bei sehr tiefen Temperaturen bemerkbar macht.

BaFe_2As_2

Die Temperaturkurve von BaFe_2As_2 (Abb. V.16) hat qualitativ den gleichen Verlauf wie diejenige der entsprechenden Sr-Verbindung. Man findet eine relativ langsame Abnahme der Suszeptibilität zu niedrigeren Temperaturen. Zwischen 133 und 118 K erfolgt ein scharfer Abfall, der sich anschließend wieder verlangsamt. Die Molsuszeptibilitäten liegen im flacheren Teil der Kurve zwischen $16 \cdot 10^{-9}$ und $12 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$. Die Suszeptibilitätsabnahme beim Sprung beträgt $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$. Die Sprungtemperatur selbst liegt erheblich niedriger als



- Δ Werte gemessen bei $5,7 \cdot 10^5 \text{ A/m}$
- $\circ$ Korrektur für ferromagnetischen Anteil
- $\square$ Korrektur für ferro- und diamagnetischen Anteil

Abb. V.16: BaFe_2As_2 : Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

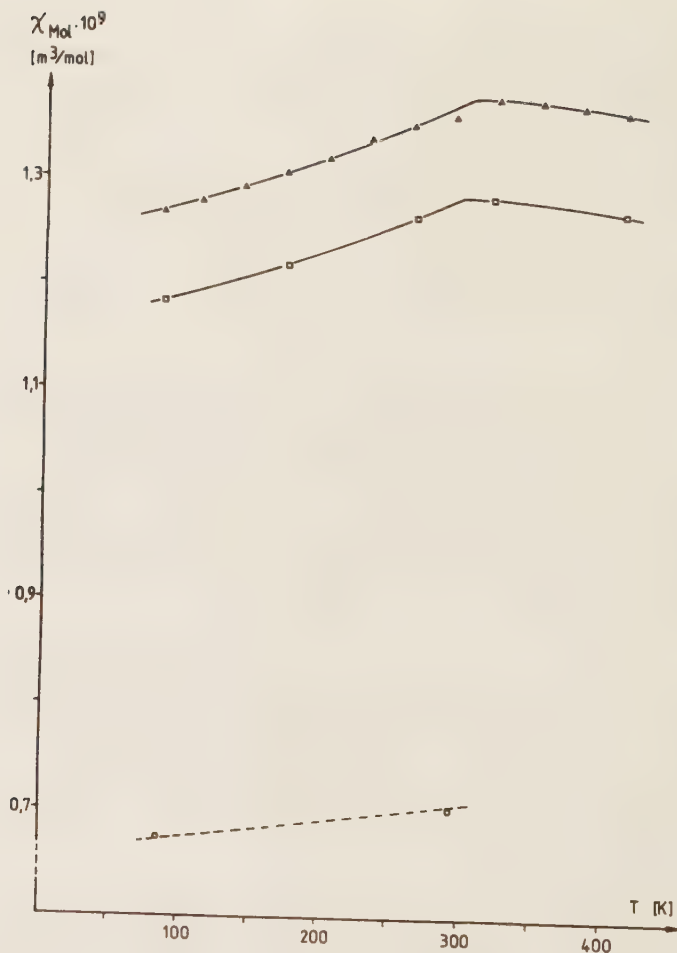
bei SrFe_2As_2 . Bei dieser Messung wurde im übrigen für jeden einzelnen Temperaturpunkt eine Korrektur des Ferromagnetismus durchgeführt. Die relativ starken Schwankungen in der korrigierten Kurve erklären sich dadurch, daß für die Extrapolation jeweils nur Messungen bei vier verschiedenen Feldstärken zugrunde gelegt wurden. Der ferromagnetische Anteil ist bei BaFe_2As_2 etwas größer als bei SrFe_2As_2 . Die Die Suszeptibilitäten sind bei der Ba-Phase größer, die Sprungtemperatur liegt um 70 K tiefer als bei SrFe_2As_2 .

NiAs

Die in der Magnetwaage zu untersuchenden ternären Ni-Phasen waren z.T. stark mit NiAs verunreinigt. Da von NiAs erstaunlicherweise keine Suszeptibilitätsdaten in der Literatur zu finden waren, untersuchte ich die Verbindung selbst in der Gouy-Waage. Ich verwendete ein von mir selbst dargestelltes röntgenreines Präparat. Die Ergebnisse der Messung sollten zur Korrektur bei den Untersuchungen der ternären Ni-Arsenide benutzt werden.

Wie in Abb. V.17 zu sehen, ist NiAs nur sehr schwach paramagnetisch. Der Suszeptibilitätsverlauf deutet auf Antiferromagnetismus hin. Die Néel-Temperatur liegt bei 330 K, die korrigierte Molsuszeptibilität hat hier einen Wert von $1,27 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$. Zu höheren Temperaturen fällt die Suszeptibilität nur ganz leicht ab, zu tieferen etwas stärker bis $1,18 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Bei der reziproken Auftragung nach Curie-Weiss für den Hochtemperaturteil der Kurve erhält man eine Gerade. Es errechnet sich eine Weissische Konstante von -7200 K und ein magnetisches Moment von 2,5 B.M.. Diese überraschenden Werte sind wohl fiktiv, da die zugrunde gelegten Suszeptibilitäten nur aus dem Temperaturbereich knapp oberhalb des Néel-Punktes stammen, wo die Spinrentkopplung noch nicht vollständig ist.



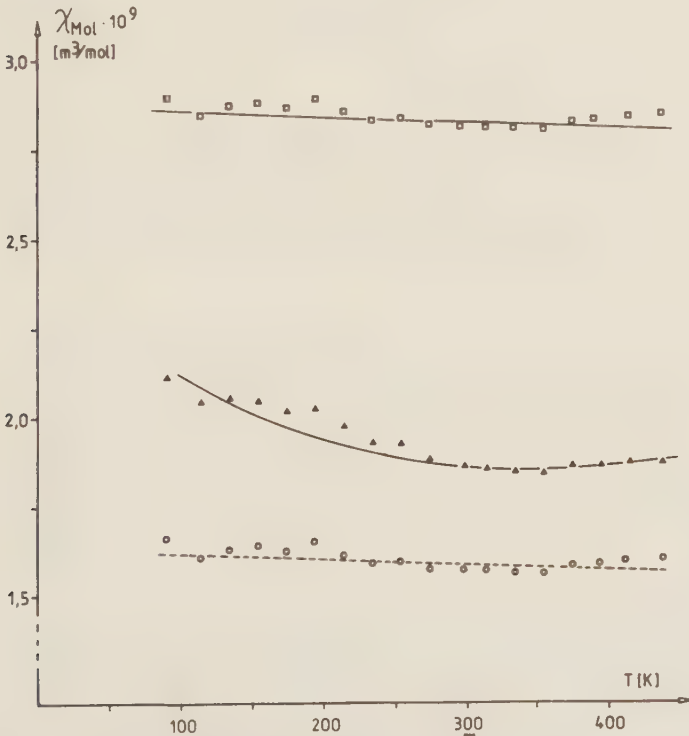
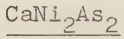
△ Werte gemessen bei $4,50 \cdot 10^5$ A/m

○ Korrektur für ferromagnetischen Anteil

□ Korrektur für ferro- und diamagnetischen Anteil

Abb. V.17: NiAs: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

Außerdem ist an der Messung noch der starke Effekt der Feldabhängigkeitskorrektur bemerkenswert. Wahrscheinlich waren in der Probe noch Spuren von metallischem Nickel vorhanden.



△ Werte gemessen bei $4,50 \cdot 10^5 \text{ A/m}$

○ Korrektur für ferromagnetischen Anteil

□ Korrektur für ferro- und diamagnetischen Anteil

Abb. V.18: CaNi₂As₂: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

Der Verlauf der Suszeptibilität ist in Abb. V.18 dargestellt. Die Ferromagnetismuskorrektur wurde hier anders als bei den übrigen Messungen durchgeführt. Bei drei Temperaturen, nämlich bei 377, 297 und 89 K, wurde bei mehreren Feldstärken gemessen. Dann wurden die Differenzen zwischen den extrapolierten Suszeptibilitäten und den entsprechenden Werten bei $4,50 \cdot 10^5$ A/m gebildet. Durch lineare Interpolation dieser Differenzen wurde schließlich die Korrektur für die anderen Temperaturpunkte angebracht.

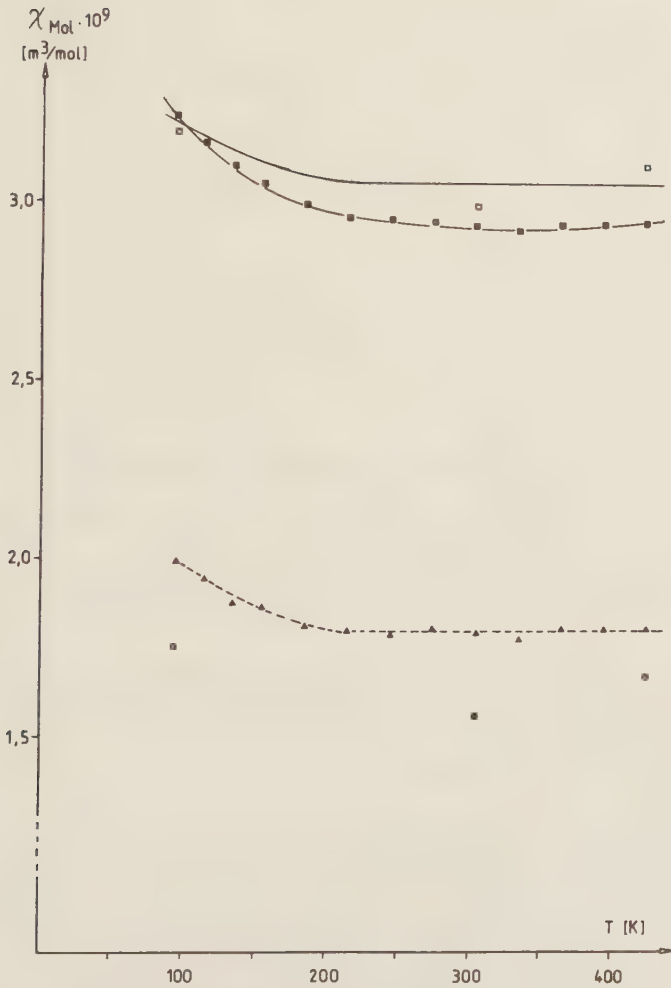
CaNi_2As_2 zeigt einen schwachen Paramagnetismus. Die Molsuszeptibilität liegt zwischen $2,8 \cdot 10^{-9}$ und $2,9 \cdot 10^{-9}$ m³/mol. Der Magnetismus ist nur schwach temperaturabhängig. Die Ergebnisse der magnetischen Messung der Phase CaNi_2As_2 deuten auf Pauli-Paramagnetismus hin.

SrNi_2As_2

Diese Verbindung konnte nur mit einem größeren Anteil an NiAs (bis ca. 30 Gew.%) dargestellt werden. Deshalb wurden die Ergebnisse der magnetischen noch zusätzlich für diese Verunreinigung korrigiert. Es wurden die von mir für NiAs gefundenen Daten zugrunde gelegt. In Abb. V.19 ist sowohl die korrigierte als auch die ursprüngliche Kurve eingezeichnet.

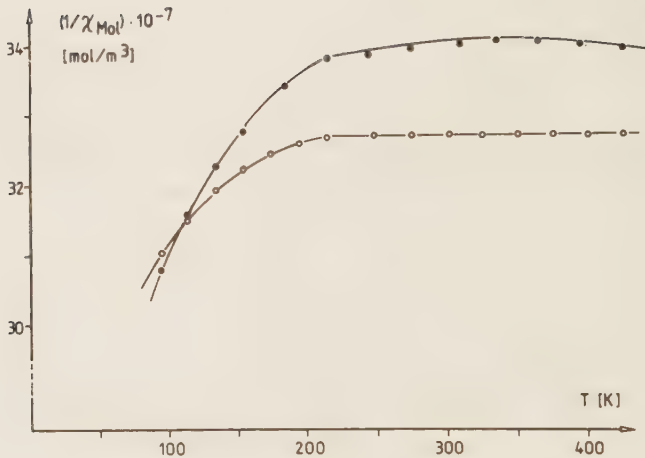
Beide Kurven ähneln derjenigen der entsprechenden Ca-Phase. Bei höheren Temperaturen ist der Magnetismus nur schwach bzw. überhaupt nicht temperaturabhängig. Zwischen 210 und 240 K beginnt die Suszeptibilität dann anzusteigen. Insgesamt liegt sie zwischen $2,7 \cdot 10^{-9}$ und $3,2 \cdot 10^{-9}$ m³/mol, also in derselben Größenordnung wie bei CaNi_2As_2 .

Die Kurve der reziproken Suszeptibilität in Abb. V.19 ist gekrümmt. Da der Anteil an ferromagnetischer Verunreinigung sehr klein ist, kann die Krümmung nicht einer ungenügenden Korrektur dieser Komponente zugeschrieben werden. Andererseits



- Δ Werte gemessen bei $5 \cdot 10^5$ A/m
- Korrektur für ferromagnetischen Anteil
- Korrektur für ferro- und diamagnetischen Anteil
- zusätzliche Korrektur für 30 % NiAs

Abb. V.19: SrNi_2As_2 : Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität



- Werte korrigiert für Ferro- und Diamagnetismus
 ● zusätzliche Korrektur für 30 % NiAs

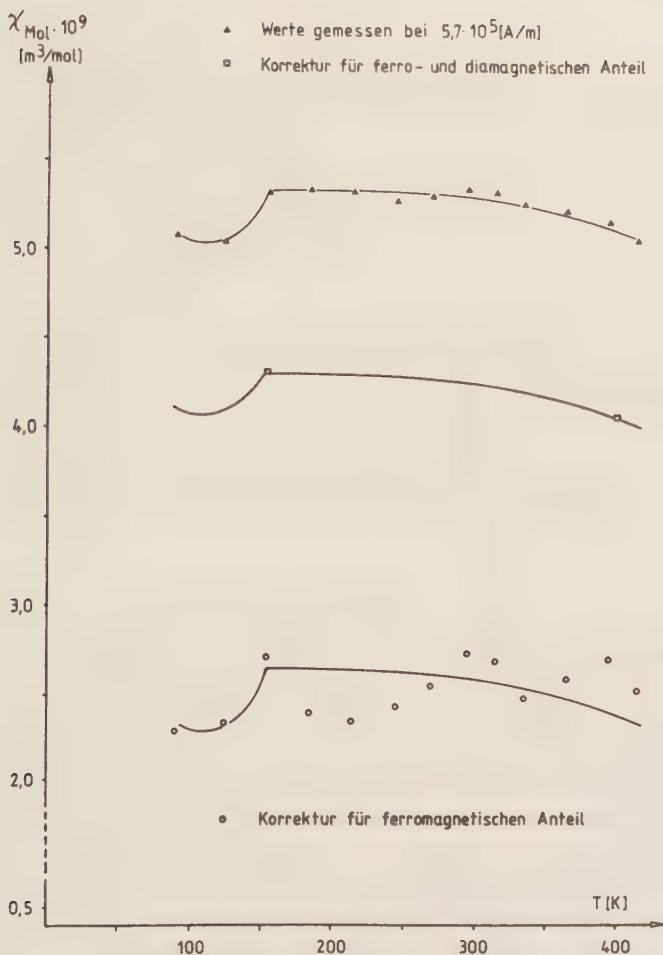
Abb. V.20: SrNi_2As_2 : Reziproke Molsuszeptibilitäten

spricht der geringe Effekt der Feldabhängigkeitskorrektur dafür, daß SrNi_2As_2 selbst keinen Magnetismus vom feldabhängigen Typ aufweist.

BaNi_2As_2

Der Suszeptibilitätsverlauf von BaNi_2As_2 ist in Abb. V.21 dargestellt. Der qualitative Verlauf der Kurve wird durch die Messung bei $5,7 \cdot 10^5$ A/m wiedergegeben. Er ist ähnlich wie bei den beiden ternären Arseniden mit Eisen. Im Gegensatz zu den beiden anderen Ni-Phasen ist hier eine Unstetigkeit in der Temperaturkurve zu beobachten. Der Sprungpunkt liegt zwischen 148 und 123 K.

Sehr groß war bei dieser Verbindung die ferromagnetische Komponente; die gemessene Suszeptibilität wird durch die Korrektur auf die Hälfte reduziert. In der Guinieraufnahme konnte keine Verbindung festgestellt werden, die als Ursa-



$\triangle$ Werte gemessen bei $5,7 \cdot 10^5 \text{ A/m}$
 $\circ$ Korrektur für ferromagnetischen Anteil
 $\square$ Korrektur für ferro- und diamagnetischen Anteil

Abb. V.21: BaNi_2As_2 : Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

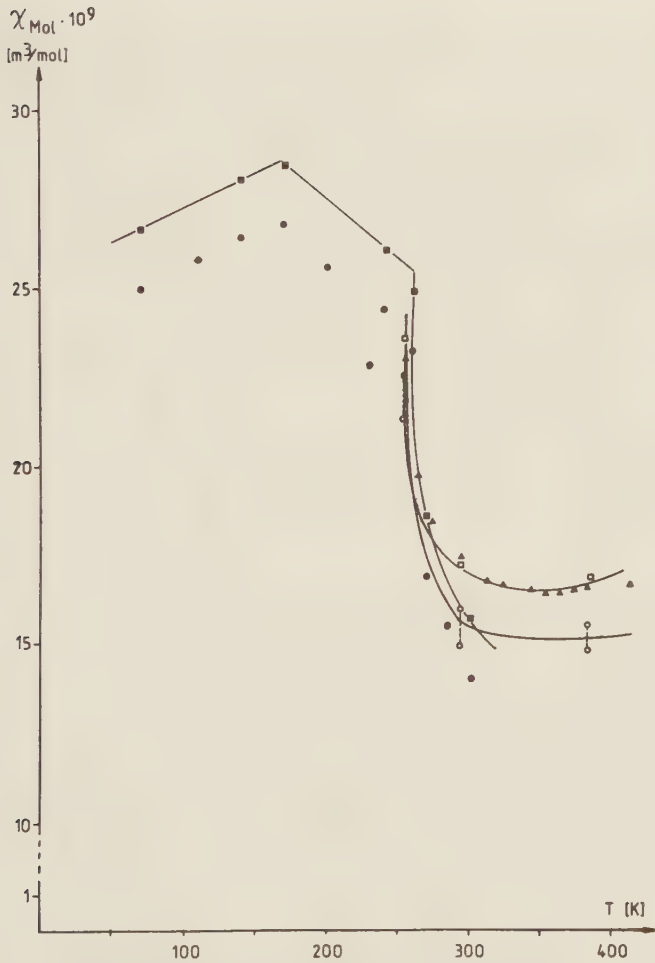
che dieses Ferromagnetismus in Frage käme. Die starken Schwankungen in der korrigierten Kurve erklären sich durch den geringen Magnetismus. Die kleinen Gewichts-differenzen verursachen einen größeren Wägefehler. Außerdem kann nur noch bei höheren Feldstärken gemessen werden, was die Zahl der Meßpunkte für die lineare Extrapolation verringert.

Nach der Berücksichtigung des diamagnetischen Anteils erhält man im Temperaturbereich oberhalb des Sprungs eine Suszeptibilität von ca. $4,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$, also etwas mehr als den beiden anderen Ni-Phasen. Die Suszeptibilität nimmt beim Sprung um $0,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ ab; die prozentuale Änderung des Magnetismus bewegt sich also in derselben Größenordnung wie bei den ternären Arseniden mit Fe.

SrCr₂As₂

Diese Verbindung wurde sowohl mit der Gouy- als auch mit der Faraday-Waage untersucht. Die Messungen dienten als Test für die Zuverlässigkeit der von mir benutzten Gouy-Waage. Infolge des starken Magnetismus dieser Probe sollten dabei Abweichungen der beiden Methoden deutlich zu erkennen sein. In der Gouy-Waage konnte aus den schon beim SrMn₂As₂ beschriebenen Gründen unter 253 K nicht mehr zuverlässig gemessen werden, während der regelbare Temperaturbereich der Faraday-Waage bei 300 K als oberer Grenze endet. Infolgedessen überlappen sich die beiden Kurven nur in einem Temperaturbereich von 50 K. Hier stimmen sie relativ gut überein; die Suszeptibilitäten liegen wie auch bei SrFe₂As₂ beobachtet, bei der Messung nach Faraday etwas niedriger.

Die Suszeptibilitätskurve der Gouy-Messung fällt von 420 K zu tieferen Temperaturen leicht ab. Bei 320 K beginnt dann ein starker Anstieg, der sich bis 250 K fortsetzt. Derselben Anstieg findet man bei der Messung nach Faraday. Er wird

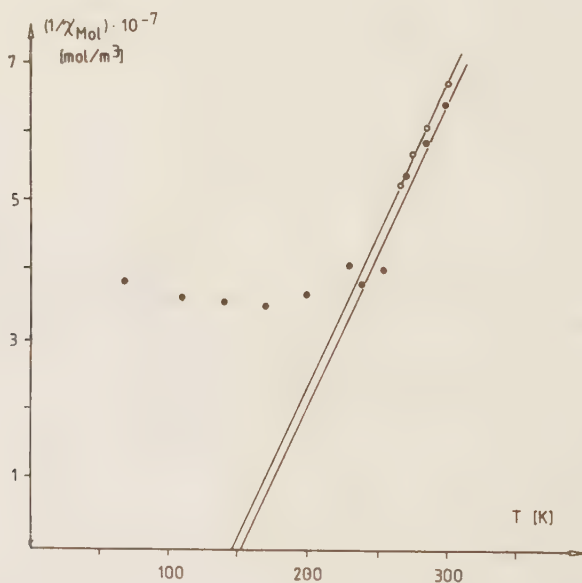


Gouy-Waage: Δ Werte gemessen bei $5,0 \cdot 10^5$ A/m
 $\circ$ Werte korrigiert für Ferromagn.
 $\square$ Werte korr. f. Ferro- und Diamagn.
 Faraday-W.: $\bullet$ Werte korrigiert für Ferromagn.
 $\blacksquare$ Werte korr. f. Ferro- und Diamagn.

Abb. V.22: SrCr_2As_2 : Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

bei 240 K etwas flacher und hat bei 170 K ein Maximum. Anschließend sinkt die Suszeptibilität leicht bis 70 K.

Bei der Auftragung der reziproken Suszeptibilitäten gegen die absolute Temperatur erhält man für den steilen Anstieg bei beiden Messungen eine Gerade (Abb. V.23). Beide Geraden verlaufen parallel und sind praktisch identisch. Bei der Berechnung des magnetischen Moments erhält man: $n_A \approx 0,66$ B.M.; $\Theta \approx 138$ K.



- Gouy-Waage: Korrigierte Werte
- Faraday-Waage: Korrigierte Werte

Abb. V.23: SrCr_2As_2 : Reziproke Molsuszeptibilitäten

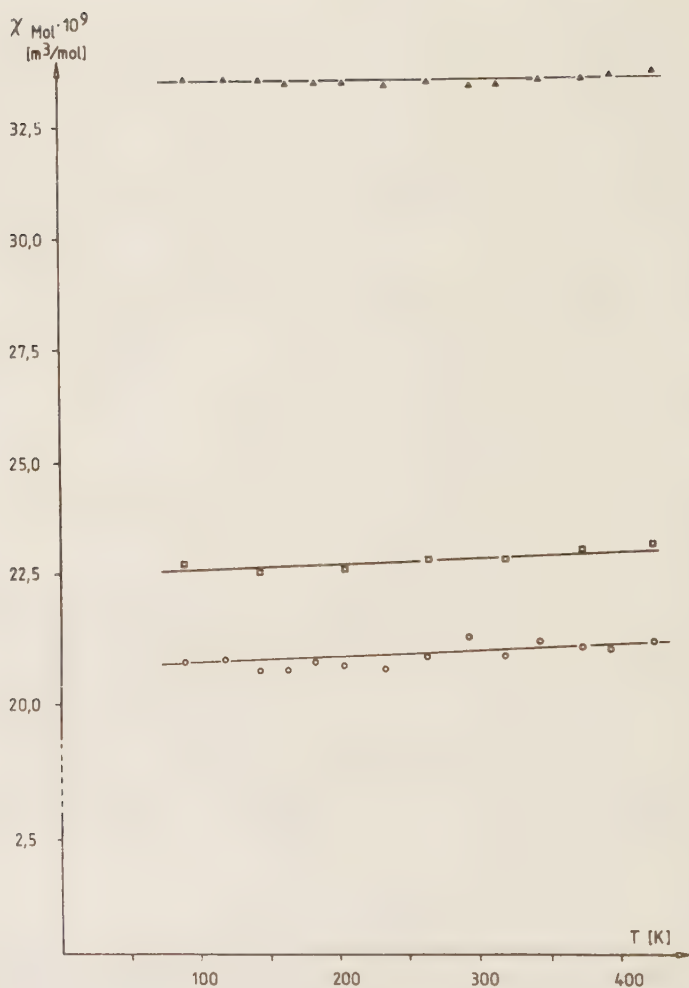
Leider kann jedoch nicht mit Sicherheit behauptet werden, daß die beobachteten Effekte von SrCr_2As_2 verursacht werden.

Laut Röntgenaufnahme enthält die Probe nämlich CrAs und Cr_4As_3 . Außerdem konnten noch einige mittelstarke Reflexe nicht zugeordnet werden (Tab. VIII.3). CrAs kann den beobachteten Magnetismus nicht erklären (42,43). Es ist antiferromagnetisch. Die Néel-Temperatur liegt bei 550 K; unterhalb dieses Punktes sinkt die Suszeptibilität ohne weitere Phasenumwandlung bis mindestens 100 K. Für Cr_4As_3 waren keine Literaturangaben bezüglich des Magnetismus zu finden. Allerdings ist eine Phase Cr_3As_2 beschrieben (44), und zwar als Übergang zwischen CrAs und Cr_2As , also mit nicht genau definierter Stöchiometrie. Diese Verbindung ist ferrimagnetisch mit einem Curie-Punkt von 213 K; das ist unterhalb des von mir beobachteten steilen Suszeptibilitätsanstieges. Es wird aber auch schon oberhalb des Curie-Punktes, nämlich ab 600 K, eine starke Zunahme der paramagnetischen Suszeptibilität angegeben. Folglich kann auch diese Verbindung nicht in größerem Maß in der untersuchten Probe vorliegen.

Schreibt man also die vorliegenden Meßergebnisse dem SrCr_2As_2 zu, so findet man zwei Umwandlungspunkte. An dem einen, bei ca. 350 K, geht der metallische Zustand mit einer Suszeptibilität von $16,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ in einen "ionischen" paramagnetischen über. Der andere, bei ca. 165 K, entspricht einem Néel-Punkt. Die Molsuszeptibilität liegt hier bei $27 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$. Unterhalb dieser Temperatur zeigt die ternäre Phase antiferromagnetisches Verhalten. Bei 70 K beträt die Suszeptibilität noch $25 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$.

BaCr_2As_2

Bei dieser Verbindung findet man ein anderes magnetisches Verhalten als bei SrCr_2As_2 . Der Anteil an ferromagnetischer Verunreinigung war auch hier relativ hoch (Abb. V.24). Nach Anwendung der Korrektur, die hier wieder für jeden Temperaturpunkt durchgeführt wurde, ergibt sich eine Molsuszeptibilität



Δ Werte gemessen bei $5,4 \cdot 10^5 \text{ A/m}$

$\circ$ Korrektur für ferromagnetischen Anteil

$\square$ Korrektur für ferro- und diamagnetischen Anteil

Abb. V.24: BaCr_2As_2 : Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

von $22,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$. Die relativ starken Schwankungen in der korrigierten Kurve erklären sich dadurch, daß für die Extrapolation jeweils nur Messungen bei vier verschiedenen Feldstärken zugrunde gelegt wurden. Man sieht jedoch an der unkorrigierten Kurve, daß die Suszeptibilität praktisch temperaturunabhängig ist. Es ist jedoch denkbar, daß, wie bei den Ba-Phasen mit Ni und Fe, die Suszeptibilität auch bei der Cr-Verbindung plötzlich abfällt. Der Sprungpunkt müßte in diesem Fall unterhalb des in der Gouy-Waage erfaßbaren Temperaturbereiches liegen.

V.10 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Tab. V.5: Zusammenfassung der magnetischen Daten

Phase	$\chi_{\text{exp}_{293}} \cdot 10^9$	$\chi_{\text{kor}_{293}} \cdot 10^9$	Bemerkungen
BaZn ₂ As ₂	-0,20	1,35	BaCu ₂ S ₂ -Struktur; χ fällt leicht mit steig. Temp.; Pauli-Paramagnetismus
SrCu ₂ As ₂	-0,68	0,75	χ temp.-unabh.; Pauli-Paramagn.
BaCu ₂ As ₂	2,0	3,5	χ temp.-unabh.; Pauli-Paramagn.
CaNi ₂ As ₂	1,6	2,9	χ steigt zu tiefen Temp. leicht an; Pauli-Paramagn.
SrNi ₂ As ₂	1,6	2,3	χ steigt zu tiefen Temp. leicht an; Pauli-Paramagn.
BaNi ₂ As ₂	2,6	4,3	χ steigt bei 150 K sprunghaft, bleibt dann etwa konstant; bei RT Pauli-Paramagn.
NiAs	0,7	1,2	Suszept.maximum; antiferromagn. T_N bei 320 K
SrFe ₂ As ₂	7,9	9,2	bei 200 K magn. Phasenumwandlung mit sprungh. Anstieg von χ ; ab dann wahrscheinl. antiferromagn.

Phase	$\chi_{\text{exp}} \cdot 10^9$ 293	$\chi_{\text{korrr}} \cdot 10^9$ 293	Bemerkungen
BaFe ₂ As ₂	12,5	14,0	bei 130 K magn. Phasenumwandlung mit sprungh. Anstieg von χ ; ab dann wahrscheinl. antiferromagn.
CaCo ₂ As ₂	29,0	30,5	Curie-Weiss-Verh.; bei tiefen T. mögl. ferromagn. $n_A=1,0$; $\Theta=+80$ K
SrMn ₂ As ₂	58,0	59,5	anti-Ce ₂ O ₂ S-Strukt.; Curie-Weiss-Verh.; $n_A=1,2$; $\Theta=-70$ K; (sehr unsicher)
SrCr ₂ As ₂	15,0	16,5	bis 165 K antiferromagn.; dann Abfall von χ mit $n_A=0,66$; $\Theta=+125$ K; ab RT χ konst., zu hoch f. einf. Pauli-Paramagn.
BaCr ₂ As ₂	21,0	23,0	χ fast temp.-unabh., zu hoch für einfachen Pauli-Paramagn.

Bei der Betrachtung der Daten in Tab. V.5 findet man systematische Veränderungen, die nun im einzelnen beschrieben werden sollen.

Ganz offensichtlich haben die Ba-Phasen jeweils etwas größere Suszeptibilitäten als die Sr-Phasen desselben Übergangsmetalls. Die für einige Verbindungen berechneten magnetischen Momente sind sehr klein, weisen also auf wenige ungepaarte Elektronen hin; zusätzlich werden die magnetischen Momente noch durch Festkörperwechselwirkungen verringert (45). Für viele Phasen beobachtet man eine nur sehr schwach ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität, was auf (halb-)metallischen Charakter hindeutet. Auffällig sind auch die Unstetigkeiten einiger Suszeptibilitätskurven, vor allem bei den Fe-Verbindungen. Von den Cu- zu den Cr-Phasen hin, also mit abnehmender Zahl der d-Elektronen, nimmt die mittlere Suszeptibilität ständig zu.

Die meisten dieser Beobachtungen können im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Kapitel IV mit Hilfe eines sehr einfachen Modells erklärt werden. Ausgangspunkt meiner Betrachtung sind dabei die in der ThCr_2Si_2 -Struktur vorhandenen Schichten von kantenverknüpften TAs_4 -Tetraedern. Nach dem Zintl-Konzept sitzen dabei im Mittelpunkt der Tetraeder formal T^{2+} -Ionen, die, mit Ausnahme der Cu-Phasen, jeweils von vier As^{3-} -Ionen umgeben sind. Nach der Anschauungsweise der MO-Theorie erfolgt nun eine Aufspaltung der sp^3 -Hybridorbitale in bindende und antibindende Niveaus, bzw. im Festkörper in ein Valenz- und ein Leitungsband. Die Bandlücke sollte ziemlich klein sein, was durch das metallische Aussehen der ternären Arsenide nahegelegt wird.

Weiterhin ergibt sich aus der MO-Theorie, daß die Aufspaltung mit zunehmendem kovalenten Charakter der T-As-Bindung größer wird. In Kapitel IV wurde aus den relativen Bindungsabständen gefolgert, daß der kovalente Anteil der T-As-Bindung von den Cr- zu den Ni-Phasen immer größer wird. Infolgedessen müßte auch der Abstand der Bänder in dieser Richtung zunehmen. Es könnten weniger Elektronen ins Leitungsband übergehen. Diese Leitungselektronen verursachen aber Paramagnetismus vom Pauli-Typ. Die Suszeptibilität sollte von Cr zu Ni hin abnehmen. Dieser Schluß entspricht den experimentellen Ergebnissen. Auch die größeren Suszeptibilitäten der Ba-Phasen lassen sich in dieses Schema einordnen, da der kovalente Anteil an der T-As-Bindung bei den Ba-Verbindungen durchwegs kleiner ist als bei den entsprechenden Arseniden mit Sr.

Mit Hilfe dieser Hypothese kann der quantitative Verlauf der Suszeptibilitäten innerhalb der isotypen Reihen gedeutet werden. Zur Klärung des qualitativen Verlaufs der einzelnen Suszeptibilitätskurven soll nun das Verhalten der d-Elektronen

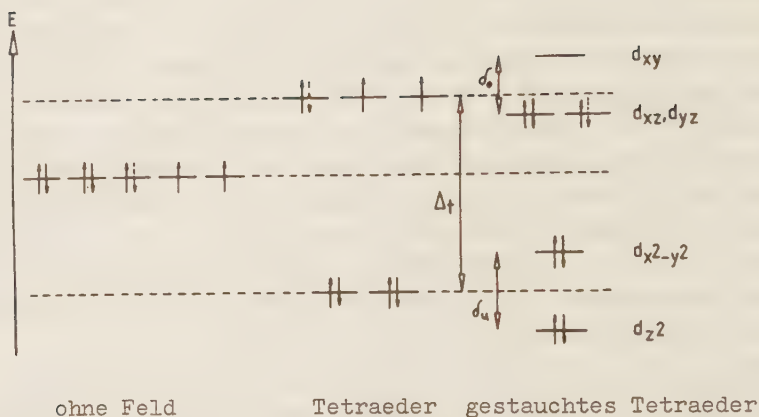


Abb. V.25: Kristallfeldaufspaltung im tetraedrischen Feld für d^8 - bzw. d^7 -Konfiguration, "low-spin"-Fall

der Übergangsmetalle im tetraedrischen Kristallfeld diskutiert werden.

Die für die Verbindungen CaCo_2As_2 und SrMn_2As_2 berechneten, sehr kleinen magnetischen Momente legten den Gedanken an ein "low-spin"-Modell nahe. Das ist in der Betrachtungsweise der Kristallfeldtheorie eher unwahrscheinlich. Die MO-Theorie ergibt jedoch bei Erhöhung des kovalenten Bindungsanteils auch eine Vergrößerung der Aufspaltungsenergie Δ_t im tetraedrischen Feld und eine Herabsetzung der Spinpaarungsenergie P (46). Folgt man nun dem Zintlischen Konzept, so liefern von Cr bis Ni jeweils die zwei s-Elektronen pro Metallatom Anteile zu den kovalenten T-As-Bindungen. Man erhält eine Reihe von formal zweiwertigen Metallkationen T^{2+} . Die Zahl der d-Elektronen steigt von Cr mit d^4 bis Ni mit d^8 .

Allerdings kann man das Fehlen jeglichen magnetischen Moments, wie es mindestens bei BaNi_2As_2 festgestellt wurde, nicht allein durch "low-spin"-Verhalten eines d^8 -Ions im tetraedri-

drischen Feld erklären. Erinnerung man sich jedoch an die in Kapitel IV beschriebene starke Stauchung der TAs_4 -Tetraeder, so ist dieser Befund durchaus zu verstehen. Man erhält durch diese Verzerrung die in Abb. V.25 angegebene Aufspaltung der d-Orbitale. Wie zu sehen, findet man für ein d^8 -Ion mit "low-spin"-Verhalten nur noch gepaarte Elektronen, also kein magnetisches Moment. Für ein d^8 -Ion erhält man bei einer Stauchung des Koordinationstetraeders einen Energiegewinn von $2/3\delta_0 - P$, für ein d^7 -Ion von $1/3\delta_0 - P$ (Abb. V.25). Für d-Elektronenzahlen < 7 erwartet man dagegen eine Stabilisierung für ein gestrecktes Tetraeder. Es ist allerdings sehr fraglich, ob diese zusätzlichen Energien die Ursache der auftretenden Verzerrungen sind. Schließlich findet man auch bei den beiden Cu-Phasen eine starke Stauchung der Tetraeder, wobei hier wegen der d^{10} -Konfiguration keinerlei Verzerrung vorliegen sollte. Für ein d^7 -Ion ergibt sich ein ungepaartes Elektron, wie es den Verhältnissen bei $CaCo_2As_2$ entspricht.

Für die stets zu klein gefundenen magnetischen Momente kann eine Kopplung zwischen den T^{2+} -Ionen als Erklärung herangezogen werden. Wegen der relativ großen T-T-Abstände kommt dabei eher ein Superaustausch über die As-Atome in Frage als eine direkte Wechselwirkung der T-Metalle. Diese Kopplung kann nach E. O. Wollan (47) entweder ferro- oder antiferromagnetischer Natur sein. Den ersten Fall findet man wahrscheinlich bei $CaCo_2As_2$ und $SrMn_2As_2$, den zweiten bei den beiden Fe-Phasen. Unklar sind die Verhältnisse bei $SrNi_2As_2$ und $SrCr_2As_2$, wo dem aufgeführten Modell zufolge eigentlich keine ungepaarten Elektronen auftreten dürften. Möglicherweise werden jedoch hier durch den bei den Sr-Phasen gegenüber den Ba-Phasen vergrößerten kovalenten Bindungsanteil die Verhältnisse noch etwas komplizierter.

Am einfachsten sind die Ergebnisse der magnetischen Messun-

gen für die Cu-Verbindungen sowie für BaZn_2As_2 zu interpretieren. Die Annahme einer d^{10} -Konfiguration für das jeweilige T-Atom ergibt hier den gefundenen schwachen und temperaturunabhängigen Magnetismus vom Pauli-Typ.

Das beschriebene Modell stellt natürlich nur eine grobe Näherung dar. Es berücksichtigt z.B. überhaupt nicht den Einfluß des Erdalkalimetalls. Außerdem können mit den vorhandenen Meßergebnissen keinerlei quantitative Aussagen über die energetische Lage der Bänder und der d-Orbitale zueinander gemacht werden. Es ermöglicht aber eine qualitative Erklärung der experimentellen Beobachtungen mit zwei Ausnahmen.

Die eine ist die bei einigen Phasen beobachtete sprunghafte Änderung der Suszeptibilität. Die Erklärung hierfür könnte eine Phasenumwandlung mit drastischer Änderung der Zellparameter bei den jeweiligen Sprungpunkten sein, die dann z.B. eine direkte Wechselwirkung der T-Atome zur Folge haben könnte. Phasenumwandlungen dieser Art findet man z.B. bei Ti_2O_3 und V_2O_3 sowie bei Übergangsmetallchalkogeniden wie TaS_2 (48,49,50). Die beschriebenen Suszeptibilitätskurven ähneln dabei durchaus den von mir gefundenen. Zur Klärung dieser Fragen wären Tieftemperatur-Röntgenaufnahmen sicher von großem Nutzen.

Das zweite Problem ist die Größenordnung der von mir als Pauli-Paramagnetismus interpretierten Suszeptibilitäten. Bei einer Behandlung nach dem Modell des freien Elektrogases (51) ergäben sich nämlich durchwegs nur Werte in der Größenordnung von $10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$, also um ein bis zwei Zehnerpotenzen weniger als bei den Fe- und Cr-Phasen. Als Erklärung bietet sich eine Wechselwirkung zwischen den Leitungs- und lokalisierten Elektronen an, die nach Stoner (52) eine nahezu unbegrenzte Verstärkung des Pauli-Magnetismus zur Folge haben kann. Dieses Problem überschreitet allerdings den Rahmen dieser Arbeit.

VI. Leitfähigkeitsmessungen

VI.1 Problemstellung

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden durchgeführt, um ergänzende Daten zu den Ergebnissen der magnetischen Untersuchungen zu erhalten. Die Größenordnung und Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes sollten qualitative Aussagen über den Zustand der Valenzelektronen in den ternären Phasen erlauben. Außerdem sollten die bei den magnetischen Messungen häufig beobachteten Phasensprünge auch bei temperaturabhängigen Leitfähigkeitsuntersuchungen beobachtet werden.

Allerdings waren bei diesen Messungen Schwierigkeiten zu erwarten, die sich im Rahmen dieser Arbeit nicht beseitigen ließen. Da für die Untersuchungen nur Pulver zur Verfügung standen, war mit dem Auftreten von Korngrenzenpotentialen zu rechnen. Infolgedessen sollten die beobachteten Leitfähigkeiten stets zu klein sein. Dieser Effekt kann zwar durch Aufschmelzen und Tempern der Proben herabgesetzt, aber nicht vollständig ausgeschaltet werden.

Ein anderes Problem war die für Leitfähigkeitsmessungen ungenügende Reinheit der von mir dargestellten Verbindungen. In der Literatur waren keine Angaben über die Leitfähigkeiten der als Verunreinigungen beobachteten binären Übergangsmetallarsenide zu finden. Deshalb konnte auch ihr Einfluß auf die gemessenen Widerstände nicht einmal abgeschätzt werden. Aus diesem Grund wurden nur diejenigen ternären Phasen untersucht, bei denen die Verunreinigung weniger als 5 % betrug.

Der dritte nicht zu eliminierende Faktor ist der mögliche Einbau von Fremdatomen in das Gitter der ternären Arsenide.

Zwar haben diese Verbindungen wahrscheinlich nur eine sehr geringe Phasenbreite (24), das schließt aber den Einbau von Verunreinigungen nicht aus. Die Effekte solcher Störstellen sind aus der Halbleiterforschung hinreichend bekannt. Bei den ternären Phasen war von vornherein ein ziemlich kompliziertes Bandschema zu erwarten. Unter dem zusätzlichen Einfluß von Fremdatomen schien eine quantitative Auswertung der Messungen schwierig, wenn nicht unmöglich.

Von den Leitfähigkeitsuntersuchungen waren also im günstigsten Fall halbquantitative Aussagen zu erwarten. Sie sollten aber im Zusammenhang mit den magnetischen Daten Schlüsse auf den Bindungszustand der ternären Arsenide ermöglichen.

VI.2 Theoretische Grundlagen

Hier soll in stark vereinfachter Form auf die Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit und Bindungszustand eingegangen werden.

Wird an einen festen Körper ein Potential U angelegt, so fließt ein Strom I , der bei nicht zu großen Feldstärken durch das Ohmsche Gesetz beschrieben werden kann:

$$U = R \cdot I$$

Die Proportionalitätskonstante R ist der elektrische Widerstand mit der Dimension Ω . Bei geeigneter Dimensionierung kann daraus der spezifische Widerstand ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) nach

$$R = \rho(l/q)$$

bestimmt werden. Die reziproke Größe σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ heißt elektrische Leitfähigkeit.

ρ bzw. σ sind Materialkonstanten. Je nach Bindungsart des Festkörpers haben sie eine charakteristische Größenordnung. An Hand dieser Größenordnung werden Festkörper in vier Stoffklassen eingeteilt, in Metalle, Halbmetalle, Halbleiter und Isolatoren.

VI.2.1 Metalle

Innerhalb eines unvollständig besetzten Leitungsbandes können sich die Valenzelektronen zwischen den positiven Atomrümpfen frei bewegen. Diese Beweglichkeit wird nur eingeschränkt durch Zusammenstöße der Elektronen mit den Metallatomen. Erhöht sich die Temperatur, so führen die Atomrümpfe größere Schwingungen aus, der Widerstand, den die Elektronen finden, vergrößert sich. Bei Metallen nimmt der Widerstand

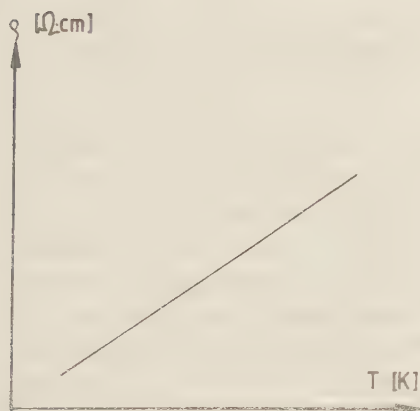


Abb. VI.1: Temperaturabhängigkeit von ρ bei Metallen

mit steigender Temperatur zu. Man findet einen linearen Zusammenhang, wie er in Abb. VI.1 dargestellt ist. Die Größenordnung des spezifischen Widerstandes bei Raumtemperatur liegt für reine Metalle zwischen 10^{-6} und $10^{-5} \Omega\cdot\text{cm}$. Durch Gitterstörungen und Fremdatome wird der Widerstand erhöht. Dieser Effekt ist bei tiefen Temperaturen, stärker bemerkbar. Infolgedessen ist das Widerstandsverhältnis R_{298}/R_4

ein Kriterium für die Reinheit und Perfektion eines Metalles.

VI.2.2 Halbmetalle

Bei Halbmetallen überlappen sich ein volles Valenz- und ein leeres Leitungsband in einem geringen Maß. Die Folge ist ein größerer spezifischer Widerstand. Er liegt zwischen 10^{-4} und $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$. Man findet die gleiche Temperaturabhängigkeit wie bei den Metallen.

VI.2.3 Halbleiter

Halbleiter haben ein volles Valenz- und ein leeres Leitungsband, die durch eine Energielücke getrennt sind. Eine elektrische Leitung ist nur möglich, wenn Elektronen über die Bandlücke ins Leitungsband befördert werden. Sie erfolgt dann sowohl über die Elektronen im Leitungsband (n-Leitung) als auch über die Leerstellen im Valenzband (p-Leitung). Je größer die Zahl der angeregten Elektronen, desto größer ist die Leitfähigkeit. Eine Anregung kann z.B. durch Licht geeigneter Wellenlänge verursacht werden. Erfolgt sie durch

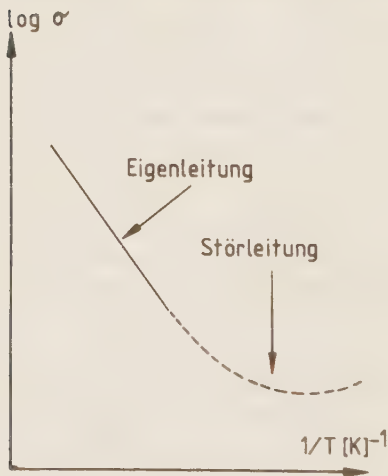


Abb.VI.2: Temperaturabhängigkeit von σ bei Halbleitern

thermische Energie, stellt sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht ein entsprechend einer Boltzmann-Energieverteilung, was zu einer exponentiellen Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur führt (Abb. VI.2). Der Bandabstand bestimmt wesentlich die Größe des spezifischen Widerstandes. Dieser liegt bei Halbleitern zwischen 10^{-3} und $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.

Eine lineare Funktion der gezeigten Art findet man jedoch nur bei sehr reinen Halbleitern. Durch den Einbau von Fremdatomen in das

Gitter entstehen zusätzliche Energieniveaus zwischen Leitungs- und Valenzband, nämlich ein leeres Akzeptorniveau knapp über dem Valenzband oder ein besetztes Donorniveau unter dem Leitungsband. Es entsteht eine sogenannte Störleitung. Wegen der kleineren Niveaudifferenz ist jetzt die erforderliche thermische Anregungsenergie wesentlich geringer. Dieser

Effekt verändert die Kurve vor allem bei tiefen Temperaturen (Abb. VI.2), wo die Eigenleitung noch klein ist.

VI.2.4 Isolatoren

Sie weisen wie die Halbleiter ein gefülltes Valenz- und ein leeres Leitungsband auf. Allerdings ist hier die Bandlücke so groß, daß bei niedrigen Temperaturen eine thermische Anregung der Valenzelektronen nicht mehr möglich ist. Isolatoren haben einen spezifischen Widerstand von 10^{10} - 10^{20} $\Omega \cdot \text{cm}$ bei Raumtemperatur.

VI.3 Meßprinzip und Apparatur

VI.3.1 Meßprinzip

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der Vierpunktmethode ausgeführt (53). Dabei wird mit vier spitzen Metallsonden, die in gleichen Abständen und in einer Linie angeordnet sind, die glatte Oberfläche der zu untersuchenden Probe kontaktiert. Durch die äußeren Sonden wird ein konstanter Gleichstrom geschickt. An den beiden inneren Sonden wird das entstandene Potential gemessen.

Für die Stärke q einer Punktquelle auf einer großen ebenen Fläche erhält man bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes (54):

$$q = I \cdot \rho / 2\pi$$

Bei gleichem Sondenabstand S gilt für die Potentialdifferenz zwischen den inneren Sonden:

$$U = q/S$$

Folglich berechnet sich der spezifische Widerstand zu:

$$\rho = U \cdot 2\pi \cdot S / I$$

Diese Gleichung ist nur für unendlich große Oberflächen voll gültig. Der Fehler bleibt jedoch $< 1\%$, solange der Abstand der äußeren Sonden von den Grenzen der Fläche größer als der doppelte Einzelsondenabstand ist (55).

VI.3.2 Apparatur

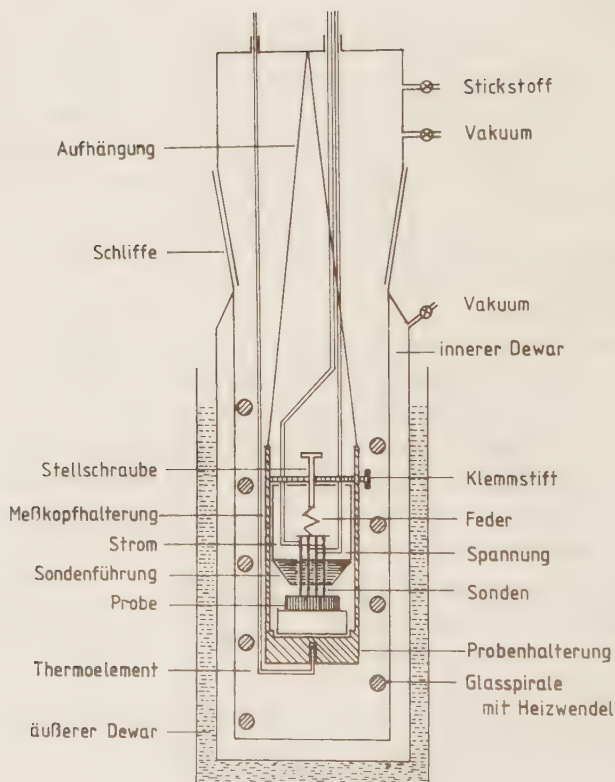
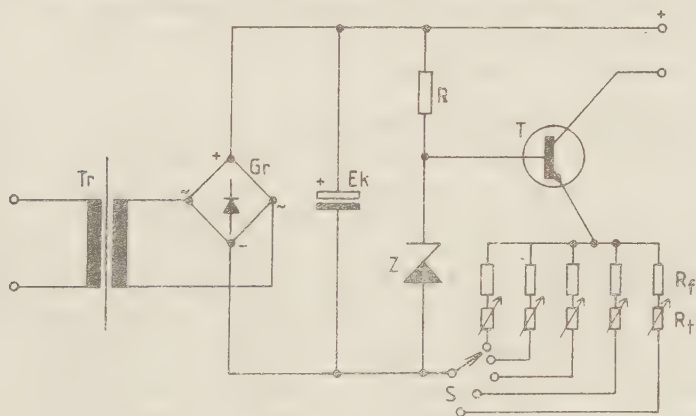


Abb. VI.3: Schematische Darstellung der Leitfähigkeits-
meßapparatur

Ich verwendete für die Messungen einen Meßkopf der Firma Alessi-Industries (Palo Alto, Calif.). Die Wolfram-Sonden waren federnd gelagert; der Auflagedruck konnte über diese Feder eingestellt werden. Der Nadelabstand wurde unter dem

Mikroskop gemessen. Er betrug 0,063 cm. Der Meßkopf war in einer Führung aus Kupfer angebracht, um ein Verkanten zu vermeiden. Der Probenenträger war mit dieser Führung starr verbunden. Als Auflage für die Probe diente ein Plexiglasblock. Der Meßkopf wurde mit einem Klemmstift fixiert. Anschließend wurde mit einer Stellschraube der Auflagedruck erhöht, bis eine konstante Spannung erreicht wurde.

Für alle Spannungs- und Strommessungen diente ein Multi-meter der Firma Fluke. Der Spannungsmeßteil dieses Geräts hat einen Innenwiderstand von 1 G Ω , so daß diese Messungen praktisch stromlos erfolgen. Es konnte also auf Kompensationsmessungen verzichtet werden. Alle Untersuchungen wurden mit Umpolen von Strom bzw. Spannung durchgeführt, um mögliche Thermospannungen auszuschalten, die die gleiche Größe wie die zu erwartenden Meßwerte hätten.



Tr: Transformator, Gr: Gleichrichter, Z: Zener-Diode,
Ek: Elektrolyt-Kondensator, T: npn-Transistor;

Abb. VI.4: Schaltbild für die Erzeugung von konstantem Gleichstrom

Als Gleichstromquelle verwendete ich die in Abb. VI.4 gezeigte Schaltung. Die in diesem Gerät benutzten Widerstände lieferten konstanten Gleichstrom mit fünf festen Stromstärken zwischen 0,1 und 100 mA. Bei jedem Temperaturpunkt wurde bei mehreren Stromstärken die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes überprüft.

VI.3.3 Temperaturregelung

Zu diesem Zweck benutzte ich ein doppelwandiges Glasgefäß, dessen äußerer Mantel im Bedarfsfall evakuiert werden konnte, um den Wärmeübergang zu verringern. Die Kühlung erfolgte von außen mit flüssigem Stickstoff. Geheizt wurde innen mit einer Heizwendel, die in eine Glasspirale eingezogen worden war. Das Gefäß wurde vor der Messung evakuiert und anschließend mit N_2 gespült. Während der Messung wurde langsam N_2 durchgeleitet. Dadurch wurde ein Eindringen von Luftfeuchtigkeit und Eisbildung auf der Probenoberfläche bei tiefen Temperaturen vermieden.

Die Temperaturregelung und -kontrolle erfolgte über ein Eisen-Konstantan-Thermoelement, das mit einer Thyristor-Regелеinheit verbunden war. Dieser Regler war auf Raumtemperatur normiert und konnte nur wahlweise negative oder positive Thermospannungen verarbeiten. Deshalb wurde der gemessenen Thermospannung zusätzlich eine konstante positive Spannung von 5 mV aufgeprägt, so daß der Regler immer positive Thermospannungen erhielt. Dieses zusätzliche Potential wurde mit einem Leclanché-Element und einem Drehwundelpotentiometer von 1 M Ω erzeugt. Diese Regелеinheit wurde mit einem zweiten Eisen-Konstantan-Thermoelement mit Eis-Referenz geeicht.

Mit der beschriebenen Apparatur konnte im Bereich von 100 bis 360 K gemessen werden. Die obere Grenze war durch den Meßkopf gegeben. Die Führung der Sonden bestand nämlich aus

Plexiglas, was eine höhere Temperatur nicht ratsam erscheinen ließ. Die Temperatureinstellung dauerte zwischen 15 und 30 Minuten. Die Abweichung betrug ± 20 K. Zu Beginn und Ende jeder Messung wurde die Thermospannung mit dem Multimeter gemessen; dazwischen wurde die Temperaturkonstanz mit einem Schreiber kontrolliert.

VI.3.4 Überprüfung des Meßkopfes

Die richtige Funktion des Meßkopfes wurde mittels einiger Eichpräparate überprüft. Ich verwendete drei polierte Platten aus dotiertem Silizium mit bekannten Widerständen sowie eine Wismut-Probe.

Tab. VI.1: Spezifische Widerstände von Eichproben bei Raumtemperatur

Probe	$\rho_{th} (\Omega \cdot cm)$	$\rho_{ex} (\Omega \cdot cm)$	$\sigma_{ex} (\Omega \cdot cm)^{-1}$
Si	$1,4 \cdot 10^1$	$2,3 \cdot 10^1$	$4,3 \cdot 10^{-2}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	8,3
Si	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^1$
Bi	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^3$

Wie zu sehen, sind die experimentell ermittelten Widerstände durchwegs etwas größer. Die Abweichungen gehen jedoch mit Sicherheit nicht über die aus den bereits erwähnten Gründen zu erwartenden Fehler hinaus. Für die Si-Proben war das Ohm'sche Gesetz erfüllt. Bi konnte wegen der hohen Leitfähigkeit nur bei der maximalen Stromstärke von 100 mA gemessen werden.

VI.3.5 Probenaufbereitung

Es wurde zuerst versucht, die ternären Phasen aufzuschmelzen. Alle Versuche dieser Art in offenen und geschlossenen Systemen endeten mit der Zersetzung der jeweiligen Verbindung. Pulveraufnahmen der Produkte zeigten einen mit der Temperatur und der Dauer der Reaktion steigenden Anteil an binärem Übergangsmetallarsenid. Daraus kann geschlossen werden, daß bei Temperaturen über 1050 K die ternären Arsenide unter Ab-

dampfen des Erdalkalimetalls zerstört werden.

Aus diesem Grund wurden schließlich die pulverförmigen Verbindungen bei einem Druck von $6 \cdot 10^8$ Pa zu Tabletten von 11 mm Durchmesser und etwa 3 mm Dicke gepreßt. Diese Preßlinge hatten eine sehr geringe mechanische Stabilität. Auf ein Tempern mußte aus den obengenannten Gründen verzichtet werden. Deshalb sollten sie in Kunstharz eingebettet werden. Anschließend sollte ihre Oberfläche plangeschliffen werden. Leider zeigte sich jedoch, daß die ternären Phasen von dem Kunstharz, vermutlich von der radikalischen Starterkomponente, unter starker Volumenzunahme zersetzt wurden. Röntgenaufnahmen ergaben eine vollständige Zerstörung der Phase SrFe_2As_2 im Verlauf einer Woche. So wurden schließlich die Proben, wie sie aus der Presse kamen, auf einen Plexiglasblock gelegt und in der Probenhalterung festgeklemmt.

VI.4 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

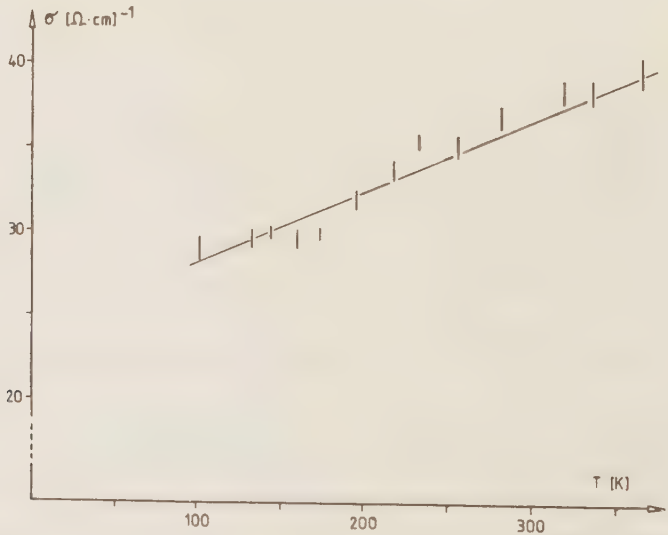
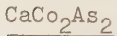


Abb.VI.5: CaCo_2As_2 : Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die Temperaturkurve zeigt einen relativ stetigen Verlauf. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur leicht zu, von $29 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ bei 102 K bis $39 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ bei 366 K. Temperaturverlauf und Größenordnung der Leitfähigkeit deuten auf Halbleiterverhalten hin.

SrFe₂As₂

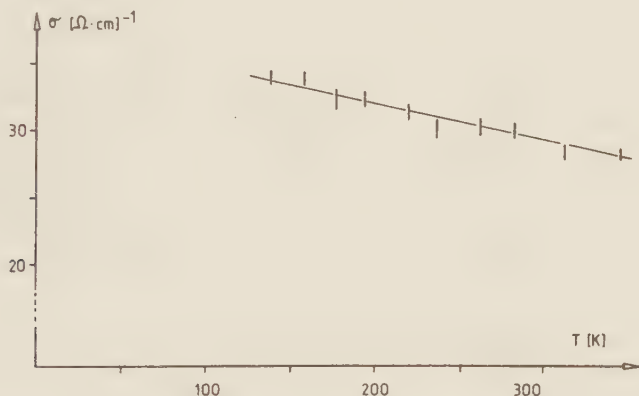


Abb. VI.6: SrFe₂As₂: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Bei dieser Verbindung nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur stetig, allerdings nur sehr wenig, ab. Bei 138 K hat sie einen Wert von $32,5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, bei 355 K von $27,5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Auf Grund der Meßergebnisse kann nicht mit Sicherheit zwischen Halbleiter und Halbmetall unterschieden werden.

BaFe₂As₂

Von dieser Phase konnten wegen apparativer Schwierigkeiten und unzureichender mechanischer Stabilität der Probe nur einige Temperaturpunkte über Raumtemperatur gemessen werden. Ich erhielt Werte zwischen 450 und $730 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, wobei die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunahm. Die Größenordnung weist auf einen metallischen Zustand hin. Die Temperaturabhängigkeit steht damit allerdings nicht in Einklang.

BaNi₂As₂

Aus denselben Gründen wie bei BaFe₂As₂ wurden auch hier nur Messungen von 260 bis 360 K durchgeführt. Die Leitfähigkeit steigt dabei von 33,5 auf 42,5 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. Die Verbindung zeigt also eine relativ starke Temperaturabhängigkeit.

CaNi₂As₂

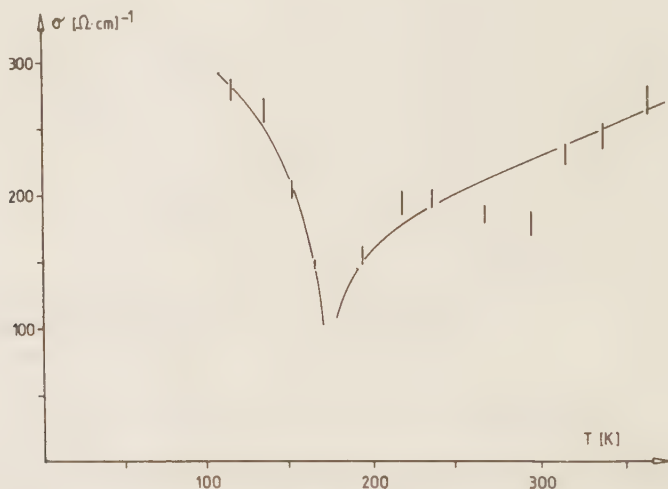


Abb. VI.7: CaNi₂As₂: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Diese Verbindung hat ein völlig anderes elektrisches Verhalten. Vom Beginn der Messung bei 115 K fällt die Leitfähigkeit zunächst sehr stark ab. Bei etwa 175 K findet man ein ausgeprägtes Minimum. Danach steigt die Kurve bis 364 K wieder an. Möglicherweise hat sie bei ca. 280 K ein weiteres Minimum. Der Maximalwert am unteren Ende der Kurve beträgt 280 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹, am oberen Ende 265 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. Der tiefste gemessene Wert bei 165 K ist 145 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. Allerdings dürfte er am eigentlichen Minimum der Kurve noch wesentlich tiefer liegen. Insgesamt ist die Leitfähigkeit bei CaNi₂As₂ um eine Größenordnung hö-

her als bei den meisten der bisher untersuchten Phasen.

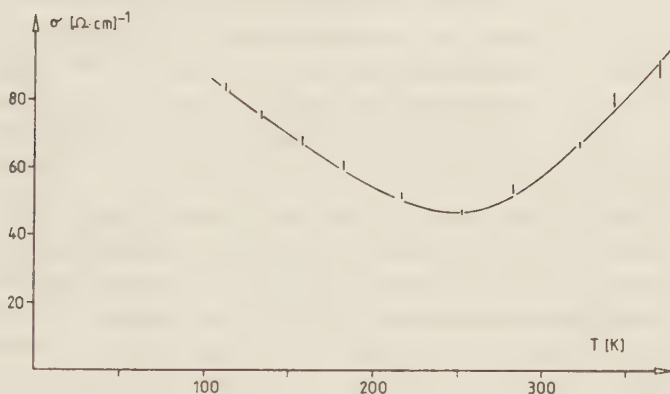
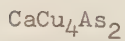


Abb.VI.8: CaCu₄As₂: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Diese Phase kristallisiert im Gegensatz zu den bisher beschriebenen in einer rhomboedrischen Struktur. Die Messungen an dieser Verbindung wurden im Unterschied zu den anderen nicht an einem Preßling durchgeführt. Ich benutzte ein Bruchstück aus einem Regulus, das auf einer Fläche poliert und dann in Kunstharz eingegossen worden war. Die Temperaturkurve zeigt wie bei CaNi₂As₂ ein - allerdings weniger ausgeprägtes - Minimum. Die Leitfähigkeit sinkt von 84 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ bei 113 K auf 47 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ bei 250 K und steigt dann wieder auf 89 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ bei 370 K an. Sie ist kleiner als man für eine ternäre Phase mit einem so hohen Cu-Anteil vielleicht erwarten würde. Sie paßt aber zu einer Beschreibung von CaCu₄As₂ als Zintl-Phase.

VI.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind mit Vorsicht zu betrachten. Auf Grund der in der Einleitung diskutierten Probleme und der Schwierigkeiten bei der Probenaufbereitung stellen die ermittelten Daten nur Mindestwerte dar. Die tatsächlichen Leitfähigkeiten der ternären Arsenide sollten größer sein. Die experimentellen Werte liegen zwischen 25 und $730 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Betrachtet man sie als etwas zu niedrig, so liegen die ternären Phasen auf der Grenze zwischen Halbleitern und Halbmetallen, was für Zintl-Phasen zu erwarten ist.

Auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeiten kann ebenfalls keine klare Entscheidung in dieser Hinsicht getroffen werden. Der Verlauf einiger Kurven deutet auf einen metallischen Zustand bei tiefen und einen halbleitenden bei höheren Temperaturen hin. Dafür müßten aber Phasenänderungen vorausgesetzt werden.

Mit den magnetischen Messungen können die Leitfähigkeitsdaten nicht korreliert werden. So weist z.B. die Suszeptibilitätskurve von SrFe_2As_2 einen Sprung auf, während bei den Leitfähigkeitsmessungen keine Unstetigkeit in diesem Temperaturbereich gefunden wurde. Im Gegensatz dazu ist bei CaNi_2As_2 die Suszeptibilitätskurve relativ glatt, die Leitfähigkeit aber stark temperaturabhängig.

VII. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Darstellung und Untersuchung von ternären Phasen aus Arsen, Erdalkalimetall und einem Metall der ersten Übergangsreihe. Es wurde eine Verbindung bisher unbekannter Zusammensetzung und Struktur, die Phase CaCu_4As_2 , dargestellt. Ein plausibles Modell für die Struktur dieser Verbindung konnte erstellt werden.

Der Hauptteil der Arbeit beschäftigt sich mit Arseniden der Stöchiometrie ET_2As_2 . Die ternären Phasen fielen in Pulverform an, meist verunreinigt mit mehr oder weniger großen Mengen an Übergangsmetallarseniden. Bei einigen Ansätzen wurden kleine Einkristallbruchstücke gefunden. Sie zeigten jedoch stets, wie auch in der Literatur berichtet (56), Stappelfehler in Richtung der c-Achse, so daß sie für eine Vermessung am automatischen Einkristall-Diffraktometer nicht geeignet waren. So wurden mit Strukturfaaktorenrechnungen auf der Basis von Pulverintensitäten die Atomabstände der tetragonalen Verbindungen festgelegt. Die ternären Phasen kristallisieren - mit einigen Ausnahmen - in der tetragonalen ThCr_2Si_2 -Struktur.

Tab.VII.1: Ternäre Arsenide ET_2As_2

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Ca		-	(1) L	-	+	+	-	(1) L
Sr		+	(1) L +	+	+	+	+	(1) L
Ba	-	+	L	+	+	+	+	(2) L +

+) Darstellung im Rahmen dieser Arbeit

-) Darstellung im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen

L) aus der Literatur bekannte Phasen

(1) anti- $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ -Typ (trigonal)

(2) BaCu_2S_2 -Typ (orthorhombisch)

SrZn_2As_2 siehe (5)

Es ist offensichtlich, daß eine Verkleinerung des Erdalkaliumatoms die ThCr_2Si_2 -Struktur destabilisiert. Bei den Übergangsmetallen Mangan und Zink findet man andere Strukturen, was wahrscheinlich auch mit deren größerem Metallradius zusammenhängt.

Die ternären Arsenide zeigten alle metallisches Aussehen. Ihr mechanisches Verhalten war, mit Ausnahme der Cu-Phasen, für Schichtverbindungen typisch, also beim Verreiben schmierig. Die deshalb erwartete Aufweitung der Schichten bei einer Umsetzung mit starken Lewis-Basen fand aber nicht statt. Überhaupt sind diese intermetallischen Phasen chemisch stabil. Sie werden nur von starken Oxidantien wie schwefelsaurem Wasserstoffperoxid oder konzentrierter Salpetersäure rasch zersetzt.

Bei der Auswertung der kristallographischen Daten ergab sich eine erstaunliche Variation des c/a -Verhältnisses innerhalb der isotypen Reihe vom ThCr_2Si_2 -Typ. Auf Grund der Packungsdichten kann ein ionischer Bindungsanteil vor allem für die Co- und Ni-Phasen angenommen werden. Die T-T-Abstände sind so groß, daß eine direkte Wechselwirkung der Übergangsmetalle wohl ausgeschlossen werden kann. Dagegen läßt sich aus den T-As-Abständen eine kovalente Bindung ableiten. Wie es das Zintl-Klemm-Busmann-Konzept voraussagt, nehmen die Cu-Phasen eine Sonderstellung innerhalb der isotypen Verbindungen mit tetragonaler Struktur ein. Die Cu-As-Abstände sind wesentlich länger. Dafür findet man Hanteln mit gleichen As-As-Abständen wie im metallischen Arsen. Diese Hanteln verbinden je zwei As-Schichten der ThCr_2Si_2 -Struktur miteinander. Infolgedessen wird bei den Cu-Phasen der Schichtcharakter aufgehoben, was sich im mechanischen Verhalten äußert.

Die magnetischen Messungen ergaben einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus, der von Kupfer zum Chrom hin zunimmt.

Dieser Pauli-Paramagnetismus wird, wieder mit Ausnahme der Cu-Phasen, von einem temperaturabhängigen Magnetismus überlagert, wie er durch lokalisierte Elektronen verursacht wird. Es handelt sich wohl in allen Fällen um kooperativen Magnetismus. Für eine genauere Untersuchung dieses Problems war das an der verwendeten Gouy-Waage zur Verfügung stehende Temperaturintervall nicht ausreichend. Keine befriedigende Erklärung konnte für die bei einigen Phasen auftretenden Suszeptibilitätssprünge gefunden werden. Für die Klärung dieser Frage wäre es nötig, mit Tieftemperatur-Röntgenaufnahmen zu untersuchen, ob die magnetischen Phasensprünge an eine Änderung der Struktur bzw. der Gitterdimensionen gekoppelt sind. Die magnetischen Eigenschaften scheinen hauptsächlich von der tetraedrischen Koordination des jeweiligen Übergangsmetall abzuhängen, da sich auch die Phasen SrMn_2As_2 und BaZn_2As_2 zwanglos in das entwickelte Schema einfügen. Die beiden Verbindungen kristallisieren zwar in anderen Strukturen; diese weisen aber ebenfalls TAs_4 -Tetraeder als Bauelemente auf.

Die Leitfähigkeitsmessungen erbrachten nur qualitative Aussagen. Demzufolge liegen die ternären Arsenide auf der Grenze zwischen Halbleitern und Metallen, sind aber wohl eher den Halbmetallen zuzurechnen.

Meine Arbeit ist die erste, die sich mit physikalischen Messungen an ternären Phasen mit Elementen der 5. Hauptgruppe beschäftigt. Bisher erschienen in diesem Zusammenhang ausschließlich Veröffentlichungen über die Strukturen der intermetallischen Phasen. Mit den gesammelten Daten konnte ein vereinfachtes Konzept über den Bindungszustand der ternären Arsenide vom ThCr_2Si_2 -Typ erstellt werden. Die Grundvoraussetzung für weitere Untersuchungen sind verbesserte Präparationsmethoden dieser Verbindungen. Sie scheinen im allgemeinen eine sehr geringe Phasenbreite zu besitzen (24). Außer-

dem schmelzen die ternären Arsenide unzersetzt wohl nur unter hohem Druck. Es sind aber keinerlei thermodynamische Daten bezüglich der Stabilitätsgrenzen bekannt. Dazu müßten die ternären Systeme mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse untersucht werden. Diese Messungen treffen aber auf dasselbe Problem, das auch die Präparation erschwert, nämlich die hohen Dampfdrücke des Arsens und der Erdalkalimetalle.

Mit reineren und besser kristallinen Präparaten wären aus Messungen der Leitfähigkeit und der Hall-Koeffizienten Informationen über Bandabstände und Ladungsträgerdichten zu erwarten. Wünschenswert wäre vor allem die Darstellung von größeren Einkristallen. Wegen des ausgeprägt anisotropen Charakters der ThCr_2Si_2 -Struktur sollten dann die physikalischen Messungen detailliertere und leichter zu interpretierende Daten liefern.

VIII. Anhang: Röntgenographische Tabellen

Tab. VIII.1: Guinieraufnahme von SrFe_2As_2 , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA} (\text{Cu-K}_{\alpha 1})$

beobachtete Werte			berechnete Werte			ASTM-Ind. 12-799	
			SrFe_2As_2			FeAs	
I/I_0	θ	d	I/I_0	d	h k l	I/I_0	d
21	7,13	6,210	13	6,187	0 0 2	55 100	2,635 2,588
2	14,44	3,089	-	3,094	0 0 4		
100	15,65	2,855	100	2,844	1 0 3		
3	16,95	2,642					
5	17,27	2,595					
49	17,69	2,535	49	2,533	1 1 2	35 60	2,076 1,996
1	19,08	2,357					
26	21,59	2,093	17	2,094	1 0 5		
2	21,76	2,078					
27	21,88	2,067	23	2,066	1 1 4		
5	22,70	1,997				30	1,725
54	23,10	1,963	42	1,963	2 0 0		
3	25,19	1,810					
1	26,50	1,727					
28	27,74	1,655	27	1,656	1 1 6		
43	28,48	1,615	34	1,616	2 1 3	12	1,421
2	28,56	1,611	2	1,612	1 0 7		
13	29,88	1,546	8	1,547	0 0 8		
13	32,50	1,433	11	1,432	2 1 5		
4	32,71	1,426	1	1,422	2 0 6		
22	33,72	1,388	26	1,388	2 2 0		
7	38,12	1,248	9	1,248	3 0 3		
34	39,33	1,216	29	1,218 1,215	3 1 2 2 0 8		
7	41,94	1,153	-	1,152	3 1 4		
21	46,38	1,064	24	1,064	3 1 6		
12	46,95	1,054	15	1,053	3 2 3		
19	48,22	1,033	17	1,033	2 2 8		
10	48,34	1,031	-	1,031	0 0 12		

Tab. VIII.2: Guinieraufnahme von BaFe_2As_2 , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA} (\text{Cu-K}_{\alpha 1})$

beobachtete Werte			berechnete Werte			ASTM-Ind. 27-1029	
			BaFe_2As_2			FeAs	
I/I_0	θ	d	I/I_0	d	h k l	I/I_0	d
2	6,80	6,508	1	6,517	0 0 2		
3	8,13	5,444					
7	11,72	3,793	3	3,791	1 0 1		
1	11,95	3,720					
1	12,85	3,463					
1	13,36	3,334					
9	13,67	3,259	5	3,259	0 0 4		
1	14,18	3,145					
1	14,37	3,103					
2	14,84	3,008					
100	15,25	2,928	100	2,928	1 0 3		
29	15,95	2,803	18	2,802	1 1 0		
5	17,00	2,634				55	2,635
7	17,32	2,588				100	2,588
55	17,41	2,574	53	2,574	1 1 2		
19	20,74	2,175	23	2,178	1 0 5		
				2,173	0 0 6		
11	21,26	2,124	9	2,124	1 1 4		
1	21,77	2,078				35	2,076
5	22,62	1,999				60	1,996
42	22,87	1,982	36	1,981	2 0 0		
2	23,77	1,911					
1	25,09	1,817					
1	26,03	1,755	1	1,756	2 1 1		
1	26,13	1,749					
3	26,32	1,737				12	1,735
3	26,51	1,726				30	1,725
34	26,67	1,716	29	1,717	1 1 6		
49	28,05	1,638	43	1,641	2 1 3		
				1,629	0 0 8		
18	31,73	1,465	15	1,465	2 1 5		
				1,464	2 0 6		

Tab. VIII.2: Fortsetzung

I/I ₀	θ	d	I/I ₀	d	h k l	I/I ₀	d
23	33,38	1,400	22	1,401	2 2 0		
5	34,50	1,360	-	1,360	1 0 9		
3	34,58	1,357					
10	37,54	1,264	-	1,264	3 0 3		
15	37,78	1,258	-	1,258	2 0 8		
10	38,76	1,230	-	1,230	3 1 2		
5	40,88	1,177	-	1,178	3 0 5		
				1,177	2 2 6		
3	34,47	1,120	-	1,121	2 1 9		
40	45,21	1,085	-	1,085	3 1 6		
3	46,30	1,065	-	1,065	3 2 3		

Tab. VIII.3: Guinieraufnahme von SrCr₂As₂, λ = 1,54056 Å (Cu-Kα₁)

beobachtete Werte			berechnete Werte			24-302 ASTM-Ind. 4-718			
			SrCr ₂ As ₂			Cr ₄ As ₃		CrAs	
I/I ₀	θ	d	I/I ₀	d	h k l	I/I ₀	d	I/I ₀	d
9	6,79	6,513	5	6,524	0 0 2				
2	11,84	3,756	1	3,753	1 0 1				
1	12,35	3,602							
1	12,55	3,545							
2	13,66	3,263	2	3,262	0 0 4				
3	14,73	3,022				20	3,03		
3	14,91	2,995							
5	15,09	2,959							
4	15,23	2,932				30	2,941		
100	15,33	2,914	100	2,911	1 0 3				
1	15,97	2,799				10	2,805		
21	16,14	2,771	18	2,770	1 1 0				
2	16,18	2,764							
3	16,49	2,719				35	2,724		
10	16,77	2,669						100	2,68

Tab. VIII.3: Fortsetzung

I/I_0	θ	d	I/I_0	d	h k l	I/I_0	d	I/I_0	d
4	16,90	2,651							
50	17,59	2,550	49	2,550	1 1 2				
1	18,05	2,486				20	2,488		
1	18,87	2,383							
1	19,35	2,324							
1	19,88	2,266							
4	20,21	2,210				80	2,213		
2	20,59	2,190						40	2,22
22	20,77	2,173	26	2,172	1 0 5			50	2,14
5	21,11	2,139							
3	21,33	2,118				60	2,123		
23	21,39	2,112	23	2,112	1 1 4			100	2,09
10	21,65	2,088							
2	21,75	2,078				30	2,085		
2	21,90	2,065							
4	22,57	2,007				50	2,014		
41	23,17	1,958	39	1,959	2 0 0				
2	23,37	1,942						40	1,95
7	24,33	1,870	-	1,876	2 0 2	100	1,875		
7	25,31	1,802						80	1,80
2	25,71	1,776				35	1,772		
2	26,37	1,735						40	1,74
24	26,75	1,712	25	1,711	1 1 6				
10	28,19	1,631	10	1,631	0 0 8	15	1,631		
28	28,28	1,626	33	1,625	2 1 3				
15	31,96	1,455	15	1,455	2 1 5				
1	33,03	1,413						20	1,42
6	33,20	1,407	4	1,406	1 1 8				
11	37,85	1,387	12	1,385	2 2 0				
21	37,85	1,256	18	1,254	2 0 8			50	1,26
4	38,03	1,251	6	1,251	3 0 3				
5	39,12	1,220	10	1,217	3 1 2				

Tab. VIII.3: Fortsetzung

I/I_0	θ	d	I/I_0	d	h k l	I/I_0	d	I/I_0	d
1	40,72	1,181	2	1,181	1 1 10				
4	41,20	1,169	5	1,168	3 0 5			40	1,17
8	41,73	1,157	8	1,158	3 1 4				
3	42,29	1,145						70	1,14
3	42,70	1,136	5	1,135	1 0 11	15	1,135		
2	42,88	1,132				15	1,132		
5	45,66	1,077	-	1,076	3 1 6			40	1,08
17	46,81	1,057	-	1,056	2 2 8			60	1,06
12	46,91	1,055	-	1,054	3 2 3				
3	49,33	1,016						60	1,02

Tab. VIII.4: Guinieraufnahme von BaCr_2As_2 , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA} (\text{Cu-K}\alpha_1)$

beobachtete Werte			berechnete Werte		
I/I_0	θ	d	I/I_0	d	h k l
3	11,87	3,745			
3	12,07	3,684			
5	12,17	3,653			
3	13,11	3,395	5	3,340	0 0 4
10	13,85	3,217			
100	14,99	2,979	100	2,984	1 0 3
3	15,80	2,829			
22	15,98	2,799	19	2,803	1 1 0
3	16,50	2,713			
1	17,05	2,627			
5	17,46	2,613			
48	17,33	2,586	43	2,591	1 1 2
1	17,50	2,562			
1	18,68	2,405			
22	20,11	2,240	21	2,243	1 0 5
9	20,89	2,160	7	2,163	1 1 4
3	22,61	2,004			
41	22,89	1,981	31	1,982	2 0 0

Tab. VIII.4: Fortsetzung

I/I_0	θ	d	I/I_0	d	h k l
3	24,23	1,877			
24	25,93	1,762	27	1,762	1 1 6
8	26,92	1,701	8	1,700	0 0 8
28	27,82	1,651	29	1,651	2 1 3
3	28,25	1,627			
3	29,99	1,541			
9	31,25	1,485	12	1,485	2 1 5
6	32,04	1,452	5	1,453	1 1 8
15	33,33	1,402	10	1,402	2 2 0
2	34,53	1,359	-	1,360	0 0 10
10	36,65	1,290	13	1,290	2 0 8
8	37,40	1,268	8	1,269	3 0 3
5	37,91	1,254	7	1,254	3 1 0
10	38,66	1,233	10	1,233	3 1 2
4	40,73	1,181	-	1,180	1 0 11
4	40,95	1,175	-	1,176	3 1 4
6	42,04	1,150	-	1,150	2 1 9

Tab. VIII.5: Guinieraufnahme von SrMn_2As_2 , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA} (\text{Cu-K}_{\alpha 1})$

beobachtete Werte			berechnete Werte	
I/I_0	θ	d	d	h k l
1	6,07	7,285	7,315	0 0 1
3	7,82	5,659		
3	8,15	5,436		
8	11,39	3,725	3,729	1 0 0
5	12,16	3,656	3,658	0 0 2
5	12,87	3,457		
100	13,41	3,321	3,322	0 1 1
3	15,26	2,927		
4	15,98	2,797		

Tab. VIII.5: Fortsetzung

I/I_0	θ	d	d	h k l
4	16,05	2,784		
80	17,16	2,611	2,611	1 0 2
5	18,05	2,486		
5	18,42	2,438	2,438	0 0 3
3	19,99	2,253		
85	20,97	2,152	2,153	1 1 0
5	21,84	2,079	2,065	1 1 1
60	22,18	2,041	2,051	1 0 3
5	24,90	1,830	1,829	0 0 4
40	25,24	1,807	1,807	2 0 1
30	27,63	1,661	1,661	2 0 2
10	27,98	1,642	1,642	1 0 4
35	28,51	1,614	1,614	1 1 3
25	31,34	1,481	1,481	2 0 3
8	33,55	1,394	1,394	1 1 4
30	33,82	1,384	1,384	2 1 1
20	34,43	1,362	1,362	1 0 5
35	35,86	1,315	1,315	2 1 2
25	38,30	1,243	1,243	3 0 0
35	39,15	1,220	1,220	2 1 3
			1,219	0 0 6
20	41,69	1,159	1,159	1 0 6
10	42,10	1,151	1,151	2 0 5
10	43,63	1,117	1,116	2 1 4
10	49,01	1,021	1,020	2 0 6
10	49,24	1,017	1,016	2 1 5

Tab. VIII.6: Guinieraufnahme von CaCo_2As_2 , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA} (\text{Cu-K}\alpha_1)$

beobachtete Werte			berechnete Werte			ASTM-Ind. 9-94	
			CaCo_2As_2			CoAs	
I/I ₀	θ	d	I/I ₀	d	h k l	I/I ₀	d
41	8,59	5,159	47	5,160	0 0 2		
41	11,94	3,723	43	3,721	1 0 1		
24	15,59	2,823	13	2,821	1 1 0		
100	17,20	2,605	100	2,605	1 0 3	90	2,59
4	17,47	2,566				60	2,55
86	18,13	2,475	86	2,475	1 1 2		
5	18,69	2,404					
3	21,87	2,068				50	2,06
37	22,71	1,995	36	1,995	2 0 0		
10	22,85	1,984				100	1,97
55	23,86	1,904	82	1,904	1 1 4		
10	24,47	1,860	10	1,861	2 0 2		
12	24,90	1,830	26	1,833	1 0 5		
2	26,01	1,756	-	1,758	2 1 1		
2	26,21	1,744				40	1,74
3	26,83	1,706					
3	26,94	1,700				50	1,70
47	29,13	1,583	41	1,584	2 1 3		
13	31,63	1,469	22	1,469	1 1 6		
24	33,08	1,411	25	1,411	2 2 0		
25	42,81	1,134	-	1,133	3 1 4		
25	49,27	1,016	-	1,017	3 1 6		

Tab. VIII.7: Diffraktometerdiagramm von SrCo_2As_2 ,
 $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$ (Co- K_α)

beobachtete Werte			berechnete Werte			ASTM-Ind. 9-94	
			SrCo_2As_2			CoAs	
I/I_0	θ	d	I/I_0	d	h k l	I/I_0	d
10	3,70	5,920	-	5,917	0 0 2		
5	16,98	3,065					
7	17,59	2,962	2	2,959	0 0 4		
100	18,73	2,787	100	2,786	1 0 3		
70	20,11	2,603	-	2,783	1 1 0	90	2,59
40	20,45	2,561				60	2,55
24	20,83	2,517	34	2,518	1 1 2		
10	25,22	2,101				15	2,09
40	25,74	2,061				50	2,06
26	26,23	2,025	30	2,028 2,027	1 0 5 1 1 4		
150	26,85	1,982	-	1,967	2 0 0	100	1,97
30	27,19	1,959				40	1,95
5	29,23	1,833				2	1,82
30	30,95	1,745				40	1,74
40	31,63	1,707				50	1,70
20	32,10	1,685				30	1,68
40	33,80	1,610	39	1,609 1,607	1 1 6 2 1 3		
9	37,24	1,479	5	1,479	0 0 8		
20	38,40	1,441				50	1,437
6	39,27	1,414	5	1,412	2 1 5		
5	39,51	1,407				20	1,409
30	43,35	1,304				50	1,301
9	45,97	1,245	7	1,245 1,244	3 0 3 3 1 0		
8	49,17	1,183	11	1,182	2 0 8		
8	51,30	1,147	8	1,147 1,147	3 0 5 3 1 4		

Tab. VIII.8: Diffraktometerdiagramm von BaCo_2As_2 ,
 $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$ (Co- K_α)

beobachtete Werte			berechnete Werte			ASTM-Ind. 9-94	
			BaCo_2As_2			CoAs	
I/I_0	θ	d	I/I_0	d	h k l	I/I_0	d
30	8,09	6,357	-	6,335	0 0 2		
7	8,89	5,794					
5	13,72	3,774	5	3,778	1 0 1		
40	16,42	3,167	-	3,168	0 0 4		
100	18,08	2,884	100	2,880	1 0 3		
20	18,66	2,798	25	2,799	1 1 0		
65	20,04	2,612				90	2,59
55	20,42	2,565	-	2,560	1 1 2		
50	20,47	2,559				60	2,55
28	24,79	2,135	30	2,134	1 0 5		
40	25,09	2,111	-	2,112	1 1 4		
15	25,23	2,100				15	2,09
40	25,65	2,068				50	2,06
50	26,88	1,980	-	1,979	2 0 0		
70	27,01	1,971				100	1,97
55	27,11	1,964				70	1,95
35	30,89	1,744				40	1,74
40	31,64	1,706				50	1,70
54	32,09	1,685	43	1,686	1 1 6		
20	32,16	1,682				30	1,68
35	33,28	1,631	49	1,633	2 1 3		
26	34,44	1,593	13	1,584	0 0 8		
10	38,47	1,439				50	1,437
20	39,86	1,397	-	1,399	2 2 0		
5	40,93	1,366	-	1,366	2 2 2		
5	41,37	1,354					
20	42,43	1,327	-	1,326	1 0 9		
10	43,46	1,301				50	1,301

Tab.VIII.9: Guinieraufnahme von CaNi_2As_2 , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA} (\text{Cu-K}\alpha_1)$

beobachtete Werte			berechnete Werte			ASTM-Ind. 9-1	
			CaNi_2As_2			NiAs	
I/I ₀	θ	d	I/I ₀	d	h k l	I/I ₀	d
59	8,99	4,932	52	4,952	0 0 2		
50	11,89	3,733	43	3,751	1 0 1		
1	13,89	3,210					
1	14,32	3,115				10	3,14
3	15,02	2,972					
34	15,64	2,858	12	2,866	1 1 0		
3	16,90	2,649				100	2,66
100	17,53	2,558	100	2,560	1 0 3		
87	18,12	2,477	89	2,481	1 1 2		
3	18,75	2,395					
83	22,37	2,024	97	2,027	2 0 0		
3	23,16	1,959	1	1,876	2 0 2	90	1,961
86	24,27	1,874	91	1,874			
3	25,29	1,804				80	1,811
32	25,63	1,781	31	1,783 1,780	2 1 1 1 0 5		
3	27,01	1,696					
54	28,99	1,589	44	1,589	2 1 3		
1	31,06	1,493				20	1,497
1	31,37	1,480					
1	31,68	1,467				20	1,475
55	32,53	1,433	57	1,433 1,431	2 2 0 1 1 6		
3	34,01	1,377	5	1,377	2 2 2		
25	35,14	1,338	26	1,339 1,337 1,336	3 0 1 2 1 5 1 0 7		
2	35,46	1,328				30	1,328
14	36,94	1,282	2	1,282 1,280	3 1 0 2 0 6		

Tab.VIII.9: Fortsetzung

I/I ₀	θ	d	I/I ₀	d	h k l	I/I ₀	d
20	38,01	1,251	16	1,250	3 0 3	20	1,152
26	38,36	1,241	33	1,241 1,238	3 1 2 0 0 8		
1	42,03	1,151	47	1,138 1,137	3 1 4 1 1 8		
45	42,55	1,139					
21	43,59	1,117	16	1,117 1,116 1,115	3 2 1 3 0 5 2 1 7	40	1,071
2	46,04	1,070	20	1,065	3 2 3		
27	46,34	1,065					
35	46,72	1,058	39	1,056	2 0 8	30	1,033
2	48,22	1,033	11	1,013	4 0 0		
15	49,47	1,014					

Tab.VIII.10: Guinieraufnahme von SrNi₂As₂, λ = 1,54056 Å (Cu-K_{α1})

beobachtete Werte			berechnete Werte			ASTM-Ind. 9-1	
			SrNi ₂ As ₂			NiAs	
I/I _o	θ	d	I/I _o	d	h k l	I/I _o	d
1	7,15	6,186	13	5,116	0 0 2	10	3,14
14	8,67	5,112					
1	9,76	4,543					
1	11,56	3,845					
1	11,84	3,753	1	3,847	1 0 1		
1	12,21	3,642	18	2,935	1 1 0		
1	13,31	3,347					
1	14,25	3,128					
1	15,07	2,964					
27	15,22	2,934					
2	15,76	2,836					
2	15,91	2,811					
45	16,84	2,659					
100	16,99	2,636	100	2,635	1 0 3	100	2,66

Tab. VIII.10: Fortsetzung

I/I_0	θ	d	I/I_0	d	h k l	I/I_0	d
5	17,47	2,566	-	2,558	0 0 4		
70	17,61	2,546	73	2,546	1 1 2		
1	17,83	2,516					
2	18,22	2,464					
2	20,27	2,223					
67	21,78	2,076	69	2,076	2 0 0		
1	22,31	2,029					
40	23,12	1,962				90	1,961
34	23,54	1,929	29	1,928	1 1 4		
	23,61	1,923		1,923	2 0 2		
1	24,21	1,879					
20	24,83	1,835	16	1,836	1 0 5		
				1,827	2 1 1		
35	25,23	1,807				80	1,811
47	28,19	1,631	44	1,631	2 1 3		
2	28,56	1,611	2	1,612	2 0 4		
1	28,94	1,593					
2	29,85	1,548					
10	31,03	1,494				20	1,497
10	31,40	1,479				20	1,475
47	31,49	1,475	50	1,475	1 1 6		
	31,67	1,468		1,468	2 2 0		
15	34,21	1,370	13	1,375	2 1 5		
				1,371	3 0 1		
15	35,41	1,329				30	1,328
1	35,77	1,318	0	1,318	2 0 6		
8	35,93	1,313	3	1,313	3 1 0		
25	36,93	1,282	27	1,282	3 0 3		
				1,279	0 0 8		
15	37,29	1,272	-	1,272	3 1 2		
5	37,75	1,258				10	1,256
13	41,26	1,173	14	1,173	1 1 8		
				1,168	3 1 4		
10	41,97	1,152				20	1,152

Tab. VIII.10: Fortsetzung

I/I ₀	θ	d	I/I ₀	d	h k l	I/I ₀	d
7	42,22	1,146	6	1,146 1,144	3 0 5 3 2 1	10	1,142
3	42,48	1,141					
1	43,69	1,115	1	1,112	2 0 6		
1	44,92	1,091	-	1,091	3 2 3		
27	45,27	1,084	23	1,088	2 0 8		
20	45,99	1,071				40	1,071
10	47,56	1,044				20	1,043
15	47,92	1,038	-	1,038	4 0 0		
15	48,22	1,033				30	1,033
8	49,39	1,015	-	1,015	4 0 2		

Tab. VIII.11: Guinieraufnahme von BaNi₂As₂, λ = 1,54056 Å (Cu-K_{α1})

beobachtete Werte			berechnete Werte			ASTM-Ind. 9-1	
			BaNi ₂ As ₂			NiAs	
I/I ₀	θ	d	I/I ₀	d	h k l	I/I ₀	d
7	7,60	5,826	5	5,824	0 0 2	100	2,66
10	11,38	3,905	6	3,903	1 0 1		
1	12,04	3,692					
3	13,02	3,418					
3	14,22	3,136					
3	14,80	3,016					
29	15,24	2,930	18	2,929	1 1 0		
4	15,34	2,911	7	2,912	0 0 4		
5	15,44	2,893					
100	15,77	2,834	100	2,833	1 0 3		
15	16,81	2,663					
45	17,11	2,618	48	2,617	1 1 2		
1	17,80	2,520					
1	21,52	2,100					

Tab. VIII.11: Fortsetzung

I/I_0	θ	d	I/I_0	d	h k l	I/I_0	d
58	21,83	2,072	43	2,071	2 0 0		
11	21,88	2,067	7	2,065	1 1 4		
17	22,29	2,031	9	2,031	1 0 5		
15	23,08	1,965				90	1,961
2	23,89	1,902					
10	25,17	1,815				80	1,811
10	27,16	1,688	5	1,688	2 0 4		
50	27,43	1,672	-	1,672	2 1 3		
34	28,43	1,618	34	1,618	1 1 6		
5	30,98	1,496				20	1,497
5	31,35	1,480				20	1,475
19	31,73	1,465	19	1,464	2 2 0		
10	32,10	1,451	6	1,456	0 0 8		
				1,450	2 1 5		
5	32,95	1,416	3	1,416	2 0 6		
5	35,37	1,331				30	1,328
3	36,04	1,309	-	1,310	3 1 0		
				1,308	2 2 4		
50	36,31	1,301	-	1,304	1 1 8		
				1,301	3 0 3		
15	37,08	1,278	11	1,278	3 1 2		
20	40,30	1,191	-	1,191	2 0 8		
				1,188	3 0 5		
2	41,22	1,169	-	1,169	2 2 6		
5	41,93	1,153				20	1,152
2	42,24	1,146	-	1,143	3 2 1		

Tab. VIII.12: Guinieraufnahme von CaCu_4As_2 , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA} (\text{Cu-K}\alpha_1)$

beobachtete Werte			berechnete Werte				
					monokl.	trigon.	rhomb.
I/I_0	θ	d	I/I_0	d	h k l	h k l	h k l
90	5,87	7,538	85	7,523	0 0 1	0 0 3	1 1 1
23	11,81	3,763	6	3,762	0 0 2	0 0 6	2 2 2
8	12,95	3,437	5	3,437	2 0 0	0 1 2	1 1 0
20	14,58	3,040	20	3,040	1 1 1	1 0 4	2 1 1
7	15,87	2,817	7	2,819	2 0 1	0 1 5	2 2 1
6	17,89	2,507	2	2,508	0 0 3	0 0 9	3 3 3
68	18,69	2,404	50	2,404	1 1 2	1 0 7	3 2 2
9	20,28	2,222	6	2,223	2 0 2	0 1 8	3 3 2
100	21,70	2,083	100	2,084	0 2 0	1 1 0	1 0 1
12	22,56	2,008	18	2,008	0 2 1	1 1 3	2 1 0
28	23,74	1,913	43	1,914	1 1 3	1 0 10	4 3 3
3	24,18	1,880	5	1,881	0 0 4	0 0 12	4 4 4
9	25,00	1,822	13	1,823	0 2 2	1 1 6	3 2 1
2	25,62	1,781	3	1,782	2 2 0	2 0 2	2 0 0
2	26,65	1,718	4	1,719	4 0 0	0 2 4	2 2 0
1	27,38	1,675	2	1,676	2 2 1	2 0 5	3 1 1
4	28,74	1,602	3	1,603	0 2 3	1 1 9	4 3 2
9	29,31	1,574	14	1,575	4 0 1	0 2 7	3 3 1
4	30,33	1,525	2	1,521	2 2 2	2 0 8	4 2 2
10	33,14	1,409	19	1,409	4 0 2	0 2 10	4 4 2
7	33,58	1,394	13	1,396	0 2 4	1 1 12	5 4 3
3	35,54	1,325	4	1,326	1 3 1	2 1 4	3 1 0
11	39,35	1,202	23	1,203	3 3 1	3 0 0	2 1 1
15	41,45	1,164	26	1,167	1 3 3	2 1 10	5 3 2

Tab. VIII.13: Guinieraufnahme von SrCu_2As_2 , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA} (\text{Cu-K}_{\alpha 1})$

beobachtete Werte			berechnete Werte		
I/I ₀	θ	d	I/I ₀	d	h k l
9	8,92	5,067	15	5,093	0 0 2
5	11,32	3,926	3	3,938	1 0 1
28	14,82	3,011	35	3,019	1 1 0
79	16,64	2,690	78	2,658	1 0 3
100	17,29	2,592	100	2,597	1 1 2
30	17,63	2,544	-	2,547	0 0 4
89	21,17	2,133	74	2,135	2 0 0
41	23,08	1,965	31	1,969 1,947	2 0 2 1 1 4
4	24,28	1,873	-	1,877	2 1 1
33	24,80	1,836	28	1,839	1 0 5
1	26,98	1,698	1	1,698	0 0 6
47	27,58	1,664	36	1,664	2 1 3
4	28,10	1,636	-	1,636	2 0 4
40	30,68	1,510	50	1,510	2 2 0
20	31,36	1,480	15	1,480	1 1 6
1	32,14	1,448	-	1,447	2 2 2
28	33,55	1,394	21	1,393	2 1 5
3	34,08	1,375	0	1,377	1 0 7
5	34,78	1,350	4	1,350	3 1 0
2	35,41	1,330	1	1,329	2 0 6
8	35,94	1,313	10	1,313	3 0 3
40	36,15	1,306	-	1,305	3 1 2
1	36,39	1,299	1	1,299	2 2 4
12	37,21	1,274	8	1,273	0 0 8
20	40,20	1,194	15	1,193	3 1 4
1	40,83	1,178	-	1,176	3 2 1
4	41,00	1,174	-	1,173	1 1 8
13	41,28	1,168	8	1,167	3 0 5
20	43,51	1,119	15	1,118	3 2 3
30	44,74	1,094	27	1,094 1,094	1 0 9 2 0 8

Tab. VIII.13: Fortsetzung

I/I_0	θ	d	I/I_0	d	h k l
18	46,14	1,068	13	1,069	4 0 0
17	46,74	1,058	17	1,057	3 1 6
20	48,73	1,025	17	1,024	3 2 5

Tab. VIII.14: Guinieraufnahme von $BaCu_2As_2$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA} (\text{Cu-K}_{\alpha 1})$

beobachtete Werte			berechnete Werte		
I/I_0	θ	d	I/I_0	d	h k l
1	8,83	5,017	1	5,036	0 0 2
8	10,91	4,069	3	4,067	1 0 1
2	13,11	3,396			
44	14,18	3,144	26	3,144	1 1 0
2	14,97	3,026			
10	15,30	2,920			
2	15,77	2,835			
5	15,96	2,802			
89	16,71	2,679	85	2,679	1 0 3
100	16,78	2,668	100	2,667	1 1 2
10	17,15	2,613			
5	17,80	2,519	4	2,518	0 0 4
1	18,11	2,470			
68	20,27	2,223	71	2,518	2 0 0
5	21,90	2,065			
12	23,08	1,965	12	1,965	1 1 4
10	23,64	1,921			
2	24,62	1,849			
19	24,81	1,836	26	1,835	1 0 5
2	24,95	1,826			
2	25,92	1,762			
45	26,75	1,711	44	1,711	2 1 3
2	27,15	1,688			
5	27,53	1,666	4	1,667	2 0 4

Tab. VIII.14: Fortsetzung

I/I_0	θ	d	I/I_0	d	h k l
20	29,35	1,572	24	1,572	2 2 0
11	31,34	1,481	17	1,481	1 1 6
21	32,97	1,415	21	1,415	2 1 5
8	33,22	1,406	5	1,406	3 1 0
31	34,64	1,355	33	1,356 1,354	3 0 3 3 1 2
4	37,83	1,256	6	1,259	0 0 8
8	40,19	1,194	8	1,194	3 0 5
12	41,71	1,158	-	1,158	3 2 3
8	43,88	1,111	-	1,112	4 0 0
10	44,68	1,096	-	1,096	2 0 8
1	45,27	1,084	-	1,085	1 0 9
9	45,61	1,078	-	1,078	3 1 6
12	47,09	1,052	-	1,052	3 2 5
13	48,62	1,027	-	1,027	4 1 3

Tab. VIII.15: Guinieraufnahme von BaZn_2As_2 , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA} (\text{Cu-K}\alpha_1)$

beobachtet			berechnet		beobachtet			berechnet	
I/I_0	θ	d	d	h k l	I/I_0	θ	d	d	h k l
10	9,27	4,780	4,786	1 0 2	65	16,83	2,660	2,661	1 1 3
15	11,25	3,681	3,677		50	17,04	2,629	2,629	1 0 4
2	12,60	3,530			40	17,59	2,548	2,549	3 1 1
3	13,10	3,400			5	17,94	2,500	2,501	4 0 0
2	13,37	3,332			10	18,78	2,392	2,393	2 0 4
25	13,98	3,189	3,189	3 0 1	50	19,82	2,272	2,273	4 0 2
100	14,38	3,101	3,102	2 1 1	25	20,15	2,235	2,235	1 1 4
3	14,90	2,995			25	20,96	2,153	2 154	4 1 0
3	15,09	2,958			65	21,29	2,121	2,122	0 2 0
2	15,18	2,942	2,940	2 0 3	3	21,68	2,085	2,084	2 1 4
80	15,71	2,845	2,844	3 0 2	5	22,62	2,002	2,004	4 1 2
15	16,42	2,724	2,725	0 0 4	20	23,38	1,941	1,940	0 1 5

Tab. VIII.15: Fortsetzung

0	0	d	d	h k l	I/I ₀	0	d	d	h k l
	23,86	1,904	1,904	1 1 5	10	34,95	1,345	1,345	5 0 6
	24,06	1,889	1,889	3 1 4	20	35,11	1,339	1,339	3 1 7
	24,56	1,853	1,853	4 1 3	10	35,38	1,330	1,330	2 2 6
	24,72	1,842	1,843	4 0 4				1,330	7 0 3
	24,96	1,825	1,825	3 0 5	15	35,64	1,322	1,322	4 0 7
	25,08	1,817	1,817	0 0 6	10	35,88	1,314	1,314	7 1 2
	25,22	1,808	1,808	2 1 5	25	36,13	1,307	1,307	1 3 3
	25,57	1,785	1,785	5 1 1	2	36,77	1,287	1,287	1 1 8
	25,86	1,766	1,766	3 2 1	3	37,14	1,276		
	26,65	1,717	1,717	5 1 2	10	37,51	1,265	1,265	7 0 4
	26,93	1,701	1,701	3 2 2	2	37,63	1,261	1,261	3 0 8
	27,36	1,676	1,676	3 1 5	15	39,62	1,208	1,208	4 2 6
		1,674	1,674	0 2 4	2	38,21	1,245	1,245	1 2 7
	27,81	1,651	1,651	1 2 4	3	40,12	1,196	1,195	7 0 5
	28,40	1,620	1,620	5 1 3	5	41,34	1,166	1,166	4 3 3
	28,87	1,596	1,595	3 0 6	10	41,68	1,158	1,158	7 2 2
			1,594	6 0 2	10	41,85	1,155	1,155	2 3 5
	29,78	1,551	1,551	4 2 2	2	42,04	1,150	1,150	7 1 5
	30,09	1,536	1,536	6 1 1	25	42,13	1,148	1,148	5 3 1
	30,18	1,532	1,532	4 1 5	5	42,70	1,136	1,136	5 2 6
	30,79	1,532			10	43,15	1,126	1,126	5 0 8
	31,61	1,470	1,470	4 0 6	5	43,56	1,118	1,118	3 3 5
	31,81	1,462	1,462	0 1 7	3	44,16	1,106	1,106	9 0 1
	32,17	1,447	1,447	1 1 7	5	44,40	1,101	1,101	5 3 3
	32,93	1,417	1,417	7 0 1	5	44,49	1,099	1,099	6 1 7
	33,29	1,403	1,403	2 1 7	2	45,14	1,087	1,087	7 2 4
	33,62	1,391	1,391	4 2 4	15	45,26	1,085	1,085	8 0 5
	33,86	1,383	1,383	3 2 5	3	45,86	1,073	1,073	6 3 1
			1,382	7 0 2					
	33,93	1,380	1,380	0 2 6	10	46,55	1,061	1,061	0 4 0
	34,43	1,363	1,363	0 0 8	5	46,85	1,056	1,056	4 1 9
	34,77	1,351	1,351	5 2 3	10	47,41	1,046	1,046	1 2 9
			1,351	2 3 1	15	48,35	1,031	1,031	9 1 3

IX. Literaturverzeichnis

- 1) H. Schäfer, B. Eisenmann u. W. Müller,
Angew. Chemie 85, 742 (1973)
- 2) R. Marchand u. W. Jeitschko,
J. Solid State Chem. 24, 351 (1978)
- 3) A. Hütz, Doktorarbeit, Uni München (1976)
- 4) B. Better, Diplomarbeit, Uni München (1975)
- 5) A. Mewis, Z. Naturforsch. 35b, 939 (1980)
- 6) N. May u. H. Schäfer,
Z. Naturforsch. 27b, 864 (1972)
- 7) W. Dörrscheidt, N. Niess u. H. Schäfer,
Z. Naturforsch. 31b, 753 (1976)
- 8) E. Brechtel, G. Cordier u. H. Schäfer,
Z. Naturforsch. 33b, 820 (1978)
- 9) L. Omejec u. Z. Ban,
Z. anorg. allg. Chem. 380, 111 (1971)
- 10) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys,
Mc Graw Hill, New York 1958
1st Supplement, R. Elliot, 1965
2nd Supplement, F. Shunk, 1969
- 11) A. Jandelli u. E. Franceschi,
J. Less-Common Metals 30, 211 (1973)
- 12) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen
Chemie, F. Enke Verlag, Stuttgart 1975, I,
- 13) G. Stout u. L. Jensen, X-ray Structure Determination,
The Macmillan Company, London 1968, S. 128
- 14) J. Kasper u. P. Hagenmueller,
science 150, 1713 (1965)

- 15) E. Brechtel, G. Cordier u. H. Schäfer,
Z. Naturforsch. 33b, 820 (1978)
- 16) A. Mewis u. A. Distler,
Z. Naturforsch. 35b, 391 (1980)
- 17) A. Mewis, Z. Naturforsch. 33b, 983 (1978)
- 18) C. Souleau, M. Guittard u. P. Laruelle,
Bull. Soc. chim. 1966, 10
- 19) G. Berry u. R. Thompson,
Geol. Soc. Am. Mem. 85, 31 (1962)
- 20) H. Lux, Praktikum der quantitativen anorganischen
Analyse, München 1963, S. 149
- 21) G. Nagorsen u. A. Hütz, Z. Metallk. 65, 618 (1974)
- 22) P. Klüfers u. A. Mewis, Z. Naturforsch. 33b, 151 (1978)
- 23) A. Mewis, Z. Naturforsch. 35b, 620 (1980)
- 24) A. Mewis, Z. Naturforsch. 35b, 141 (1980)
- 25) A. Mewis, Z. Naturforsch. 33b, 606 (1978)
- 26) P. Klüfers u. A. Mewis, Z. Naturforsch. 33b, 983 (1978)
- 27) P. Robinson u. M. Bever in "Intermetallic Compounds",
J. Westbrook ed., Wiley, New York 1967, S. 38
- 28) H. Wondratschek u. W. Jeitschko,
Acta Crystallogr. A 32, 664 (1976)
- 29) A. Weiß u. H. Witte, Magnetochemie, Verlag Chemie,
Weinheim 1973, S. 199 u. 94
- 30) M. Schieber, Experimental Magnetochemistry,
North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967, S. 10
- 31) Landolt-Börnstein, Band II/10, Springer Verlag,
Berlin 1967
- 32) W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 244, 377 (1941)

- 33) T. Quickenden u. R. Marshall,
J. Chem. Ed. 49, 114 (1972)
- 34) G. Pass u. H. Sutcliffe, J. Chem. Ed. 48, 180 (1971)
- 35) W. Haberditzl, Magnetochemie, Akademie-Verlag,
Berlin 1968, S. 115
- 36) K. Honda, Ann. Phys. 32, 1048 (1910)
- 37) A. Knappwost, Z. Phys. Chem. A 188, 246 (1941)
- 38) K. Selte u. A. Kjekshus,
Acta Chem. Scand. 25, 3277 (1971)
- 40) A. Serres, J. phys. radium 8, 146 (1974)
- 41) A. Aharoni, E. Frei, S. Scheidlinger u. M. Schieber,
J. Appl. Phys. 32, 1851 (1962)
- 42) N. Kazama u. H. Watanabe,
J. Phys. Soc. Japan 30, 1319 (1971)
- 43) M. Yuzuzri, J. Phys. Soc. Japan 15, 2007 (1960)
- 44) R. Sobczak, Monatsh. Chemie 105, 1067 (1974)
- 45) K. Selte, A. Kjekshus u. A. Andresen,
Acta Chem. Scand. 26, 3101 (1972)
- 46) F. Jellinek, Lecture Notes, Summer School
on Inorganic Crystal Chemistry, Genf 1980
- 47) E. Wollan, Phys. Rev. 117, 387 (1960)
- 48) N. Mott, Metal-Insulator Transitions,
Taylor & Francis Ltd., London 1974, S. 178
- 49) A. Menth u. J. Remeika,
Phys. Rev. B 2, 3756 (1970)
- 50) A. Thompson, F. Gamble u. J. Revelli,
Solid State Commun. 9, 981 (1971)

- 51) s. 29), S. 210
- 52) s. 48), S. 111
- 53) L. B. Valdes, Proc. IRE 42, 420 (1954)
- 54) A. Uhlig, Bell Syst. Techn. Journ. 34, 105 (1955)
- 55) J. Evers, Doktorarbeit, Uni München (1974)
- 56) E. Brechtel, Gerhard Cordier u. H. Schäfer,
Z. Naturforsch. 34b, 921 (1979)

Lebenslauf

geboren	14. 2. 1948 in Altomünster
Eltern	Martin Pfisterer, Metzgermeister Therese Pfisterer, geb. Meßmer
Ausbildung	
1954 - 1958	Volksschule in Altomünster
1958 - 1967	Gymnasium in München, Freising und Augsburg
1967	Abitur am hum. Gymnasium bei St. Stephan in Augsburg
1967 - 1973	Studium der Chemie an der Ludwig- Maximilians-Universität München
1970	Diplom-Vorprüfung Chemie
1972	Diplom-Hauptprüfung Chemie
1973	Diplomarbeit über die Struktur von Kobaltcyanid
1974 - 1975	Wehrdienst bei der veterinärmedizinischen Untersuchungsstelle der Bundeswehr in München
1976	Beginn der Doktorarbeit
1977 - 1980	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität München

